BEST AVAILABLE COPY

NT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

10-067942

(43) Date of publication of application: 10.03.1998

(51)Int.CI.

C08L101/00 C08K 5/07 C08K 5/3492 CO8L 59/00 // CO8G 12/30

(21)Application number : **09-120147**

(71)Applicant: ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing:

24.04.1997

(72)Inventor: OKA MIKIO

YOKOTA YASUSADA ARIYASU HIDEYUKI **NAGAHARA HAJIME**

(30)Priority

Priority number: 08129280

Priority date : 26.04.1996

Priority country: JP

(54) ADDITIVE FOR THERMOPLASTIC RESINS AND ITS RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce an additive for thermoplastic resins that can improve processability of thermoplastic resin compositions and surface appearance of formed products and provide resin composition containing the additive.

SOLUTION: This additive for thermoplastic resins comprises at least one of triazine derivatives each molecule of which has at least one nitrogen-containing functional group capable of reacting with formaldehyde, and a formaldehyde generator selected from paraformaldehyde and a aqueous formalin solution. Further, the thermoplastic resin composition is obtained by melting and kneading this additive together with a molten thermoplastic resin directly or after mixing with the resin in solid condition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the

examiner's decision of rejection or application

converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision

of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely. 2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[C laim (s)]

[Claim 1] At least one sort and paraformaldehyde of the triazine derivative which has at least one or more formaldehyde and the nitrogen—containing functional group which can react in 1 molecule, the additive for thermoplastics which is mixture with the formaldehyde generating object chosen from formalin aqueous solution.

[Claim 2] At least one sort of a triazine derivative which has formaldehyde and the nitrogen—containing functional group which can react The following general formula (A), The compound which serves as the compound and general formula (C) which turn into (B), (C), (D), and a general formula (A) from (E) from (E), The additive for thermoplastics according to claim 1 which is at least one sort chosen from the amino permutation triazine compound expressed with the compound which serves as a general formula (D) from (E) and a general formula (F), (G), and (H).

General formula (A)

[Formula 1]

$$R_1$$
 N
 R_2

(R 1, R 2, and R 3 mean a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an allyl group, the amino group, or the permutation amino group among a formula, and at least one of them is an amino group or a permutation amino group.)

General formula (B)

(R4 is the hydrocarbon of carbon numbers 1-10 among a formula.) R5, R6, and R7 And R8 Meaning a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an allyl group, the amino group, or the permutation amino group, at least one of them is an amino group or a permutation amino group. General formula (C)

[Formula 3]

(R9 is the hydrocarbon of carbon numbers 1-10 among a formula.) R10, R11, R12, and R13 mean a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an allyl group, the amino group, or the

permutation amino group, and at lessone of them is an amino group or a permutation amino group. General formula (D)

[Formula 4]

(The inside of a formula and R14 are the hydrocarbon of carbon numbers 1-10.) R15, R16, R17, R18, R19, and R20 mean a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an allyl group, the amino group, or the permutation amino group, and at least one of them is an amino group or a permutation amino group.

General formula (E)

(R 21—R 23 mean the aliphatic series of carbon numbers 1—20, an alicycle group, an aromatic hydrocarbon radical, and the amino group among a formula, and at least one of them is an amino group or a permutation amino group.)

General formula (F)

[Formula 6]

(R 27, R 28, R 29, and R 30 mean a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an alkoxy group, and at least one of them is an amino group or a permutation amino group.)

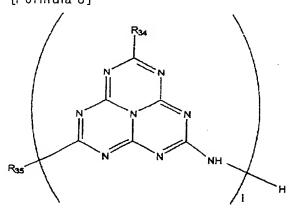
General formula (G)

[Formula 7]

R31, R32, and R33 mean a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an allyl group, the amino group, or the permutation amino group among a formula, and at least one of them is an amino group or a permutation amino group.)

General formula (H)

General formula (H) [Formula 8]



(R 34 and R 35 mean a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an allyl group, the amino group, or the permutation amino group among a formula, and at least one of them is an amino group or a permutation amino group.) Mixture of l=1-3

[Claim 3] The additive for thermoplastics according to claim 1 whose triazine derivative is at least one or more sorts of guanamine, a melamine, benzoguanamine, and acetoguanamine.

[Claim 4] The additive for thermoplastics according to claim 1 which mixed and obtained the mixing time of a triazine derivative and a formaldehyde generating object in 5 or less minutes.

[Claim 5] The additive for thermoplastics according to claim 1 whose mole ratios of the formaldehyde generated from the nitrogen—containing functional group and HORUARUDEHIDO generating object of a triazine derivative are 1:30-30:1.

[Claim 6] The additive for thermoplastics according to claim 4 whose mole ratios of the formaldehyde generated from the nitrogen—containing functional group and HORUARUDEHIDO generating object of a triazine derivative are 1:30-30:1.

[Claim 7] The thermoplastics constituent which obtained in 180 or less seconds by performing melting kneading to the thermoplastics of the mixture which it is the thermoplastics constituent which comes to contain thermoplastics and the additive for thermoplastics according to claim 4, the additive for thermoplastics is contained to thermoplastics 100 heavy lift so that the whole quantity of a triazine derivative may serve as 0.005 – 30 weight section, and consists of this triazine derivative and a formaldehyde generating object.

[Claim 8] The thermoplastics constituent according to claim 7 which added to the fused thermoplastics, or added and carried out melting kneading and obtained the additive for thermoplastics to solid—state—like thermoplastics.

[Claim 9] The thermoplastics constituent according to claim 7 which this triazine derivative comes to distribute with the mean particle diameter of 1 micrometer or less.

[Claim 10] The thermoplastics constituent according to claim 7 this whose thermoplastics is at least one or more sorts of an olefin system polymer, ABS plastics, polyphenylene ether resin, polyacetal resin, polycarbonate resin, polyamide resin, polyester resin, and a styrene system polymer.

[Claim 11] The thermoplastics constituent according to claim 7 this whose thermoplastics is polyacetal resin. [Claim 12] The thermoplastics constituent according to claim 7 whose mole ratios of the formaldehyde generated from the nitrogen—containing functional group and HORUARUDEHIDO generating object of a triazine derivative of the additive for thermoplastics are 1:30-30:1.

[Translation done.]

* NOTICES *



JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention] [0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the additive for thermoplastics and its resin constituent for improving the surface appearance nature and fabrication nature of a thermoplastics cast. This thermoplastics constituent is offered as a suitable molding material for autoparts, the electrical and electric equipment and electronic equipment components, industrial components, etc.
[0002]

[Description of the Prior Art] It is well-known to add a triazine derivative to thermoplastics. For example, it is indicated by JP,40-21148,B in order to give the heat-resistant stability of polyacetal resin. However, by this approach, although the short-term heatproof stability of polyacetal resin can be given, long-term heat-resistant stability is not improvable. The cause is because distributed mean particle diameter of a triazine derivative cannot be distributed to the homogeneity 0.2 micrometers or less which this application says. On the other hand, it is indicated by JP,55-35421,B in order to improve fire retardancy. However, it spoils [since there are many additions of a triazine derivative, carry out bleeding to a mold-goods front face, and] surface appearance nature remarkably and is not desirable although the fire retardancy of polyacetal resin is improvable by this approach.

melamine which are not performing end stabilizing treatment at the temperature of 170-250 degrees C, and might be kneaded is added to a polyoxymethylene copolymer, and the polyoxymethylene copolymer constituent which improved fabrication nature, bleeding nature, and thermal stability is proposed. However, by this approach, melting kneading with a triazine derivative is long duration needed, and a problem is in productivity at eye backlash use for the formaldehyde generating object the oxy-methylene rough copolymer which has not carried out end stabilization.

[0004] In JP,52-33943,A, the polyoxymethylene molding material which comes to contain 0.001 - 30 % of the weight is indicated in the melamine-formaldehyde polycondensation object. In this invention, JP,52-33943,A differs substantially using the mixture of a triazine derivative and a formaldehyde generating object. [0005] Moreover, it is indicated that JP,57-102943,A also adds the initial polycondensation object of a triazine derivative and formaldehyde to polyacetal resin, and improves heat-resistant stability and MD-proof nature. However, by this approach, although heat-resistant stability and MD-proof nature are improved, unevenness occurs on a mold-goods front face, and they spoil the front-face nature of mold goods remarkably. With polyamide resin, it is proposed by JP,47-1714,B and JP,47-41745,B, respectively in order to give fire retardancy. However, in order to add a lot of triazine derivatives by this approach, a triazine derivative spoils [carry out bleeding and] the surface appearance nature of mold goods and is not desirable on the surface of mold goods.

[0006] Although it is proposed by JP,61-291643,A and JP,4-226561,A, respectively in order for ABS plastics to give fire retardancy similarly, a triazine derivative carries out bleeding and is not desirable on the surface of mold goods like polyacetal resin and polyamide resin. By polyphenylene ether resin, it is proposed by JP,52-41667,A. However, by this approach, when continuous molding is carried out, a triazine derivative deposits on a metal mold front face, and it spoils remarkably on it at mold-proof deposit nature.

[0007] Although it is proposed by JP,60-33850,B and JP,3-281652,A in order for polyester resin to give fire retardancy similarly, a triazine derivative carries out bleeding and is not desirable on the surface of mold goods ike polyacetal resin and polyamide resin. It is proposed that olefin system resin and styrene resin add a triazine derivative for the purpose of fire-resistant grant similarly.

[8000]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By these well—known approaches, it cannot have in coincidence the

appearance nature and fabrication nature of a cast with it which are made into the purpose of this invention. That is, since thermoplastics and a triazine derivative are deficient in compatibility, if it is difficult for them in thermoplastics to carry out homogeneity distribution of the triazine derivative and they leave the thermoplastics constituent cast which added the triazine derivative for a long period of time, this triazine derivative will carry out bleeding of them to a cast front face, and they will fall the surface appearance nature of a cast to it remarkably. Moreover, if continuous molding of this thermoplastics constituent is carried out, a triazine derivative will adhere to a metal mold front face (mold deposit), and the work environment at the time of thermoplastics constituent molding will be fallen remarkably. This invention offers the additive for thermoplastics which can improve the surface appearance nature and fabrication nature of a cast to coincidence, and the thermoplastics constituent excellent in the fabrication nature of a thermoplastics constituent, and the surface appearance nature of a cast.

[Means for Solving the Problem] At least one sort of a triazine derivative which has at least one or more formaldehyde and the nitrogen—containing functional group which can react in 1 molecule as a result of inquiring wholeheartedly that this invention persons should solve the above—mentioned technical problem, To thermoplastics this additive for thermoplastics by carrying out melting kneading, using the mixture which consists of a formaldehyde generating object chosen from a paraformaldehyde and formalin aqueous solution as an additive for thermoplastics It finds out that the thermoplastics constituent excellent in the fabrication nature of a thermoplastics constituent and the appearance nature of a cast is obtained, and came to complete this invention. That is, this invention is a thermoplastics constituent thermoplastics comes to carry out melting mixing of the additive for thermoplastics which is the mixture which consists of at least one sort and the above—mentioned formaldehyde generating object of the triazine derivative which has at least one or more formaldehyde and the nitrogen—containing functional group which can react in 1 molecule, and this additive for thermoplastics.

[0010] This invention is further explained to a detail. The additive for thermoplastics of this invention means the thing with which the triazine derivative particle and the formaldehyde generating object particle are mixed by homogeneity, the thing which exists in the condition that the formaldehyde generating object particle has adhered to the triazine derivative particle front face, or the thing which exists in the condition that the triazine derivative particle has adhered to the formaldehyde generating object particle front face. The methods of obtaining this additive for thermoplastics differ, respectively by the case where it exists in the state of the case where a formaldehyde generating object exists in the state of fine particles, and a water solution.

[0011] When formaldehyde generating objects are fine particles, it can obtain by mechanical mixing. The mixers

at this time are the Henschel mixer, a tumbler mixer, a Banbury mixer mixer, a kneader mixer, etc. This invention is not limited to these mixers and should just exist in the condition that the triazine derivative particle has adhered to the thing with which the triazine derivative particle and the formaldehyde generating object particle are substantially mixed by homogeneity, the thing which exists in the condition that the formaldehyde generating object particle has adhered to the triazine derivative particle front face, or the formaldehyde generating object particle front face.

[0012] On the other hand, when a formaldehyde generating object exists in the state of a water solution, it can also obtain by adding a triazine derivative in this water solution, and mixing to homogeneity. The additive for thermoplastics is obtained by removing moisture by spray drying etc. in this mixed water solution. The mixing time at this time is 3 or less minutes preferably 5 or less minutes. 60 degrees C or less of mixed temperature are 50 degrees C or less preferably. Moreover, pH of the mixed liquor of a triazine derivative and formalin aqueous solution has desirable alkalescence.

[0013] The melting kneading approach of the additive for thermoplastics which consists of mixture of a triazine derivative and a formaldehyde generating object is performed using melting kneading machines, such as an extruder. After making homogeneity mix a triazine derivative and a formaldehyde generating object with mixers, such as Henschel, it can add to thermoplastics, melting kneading can be carried out with melting kneading machines, such as an extruder, and, specifically, it can obtain by pelletizing. The screw type at this time may be one shaft, or may be biaxial, and should just be an approach by which the additive for thermoplastics is substantially distributed by homogeneity in thermoplastics. The melting mixing time at this time has 180 or less desirable seconds.

[0014] It spoils [a crevice (crater) is made on a mold—goods front face, and] the appearance nature on the front face of mold goods and is not desirable, if a triazine derivative and formaldehyde react that the melting mixing time of the additive for thermoplastics and thermoplastics which consist of a triazine derivative and a formaldehyde generating object is time amount longer than 180 seconds, a high molecular weight object is made and this high molecular weight object remains into thermoplastics constituent mold goods. What is necessary is

for the range of the melting kneading emperature of the additive for thermoplastics and thermoplastics to be 130 degrees C - 330 degrees C, and just to choose it suitably with the thermoplastics used at this time. [0015] The triazine derivative used for this invention is a triazine derivative which has the nitrogen—containing functional group expressed with the compound which serves as the following general formula (A), (B), (C), (D), and a general formula (A) from (E), the compound which serves as a general formula (C) from (E), the compound which serves as a general formula (D) from (E) a general formula (F), (G), and (H)

General formula (A) [0016]

[Formula 9]

$$R_1$$
 R_2 R_3

(R1, R2, and R3 mean a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an allyl group, the amino group, or the permutation amino group among a formula, and at least one of them is an amino group or a permutation amino group.)

General formula (B)

[0017]

[Formula 10]

(R4 is the hydrocarbon of carbon numbers 1—10 among a formula.) R5, R6, and R7 And R8 Meaning a hydrogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an allyl group, the amino group, or the permutation amino group, at least one of them is an amino group or a permutation amino group.

General formula (C)

[0018]

[Formula 11]

R9 is the hydrocarbon of carbon numbers 1—10 among a formula.) R10, R11, R12, and R13 mean a hydrogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an allyl group, the amino group, or the permutation amino group, and at least one of them is an amino group or a permutation amino group.

General formula (D) [0019]

- - - - 1 - 1

(The inside of a formula and R14 are the hydrocarbon of carbon numbers 1-10.) R15, R16, R17, R18, R19, and R20 mean a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an allyl group, the amino group, or the permutation amino group, and at least one of them is an amino group or a permutation amino group.

General formula (E)

[0020]

[Formula 13]

(R 21-R 23 mean the aliphatic series of carbon numbers 1-20, an alicycle group, an aromatic hydrocarbon radical, and the amino group among a formula, and at least one of them is an amino group or a permutation amino group.)

General formula (F)

[0021]

[Formula 14]

(R27, R28, R29, and R30 mean a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an allyl group, the amino group, or the permutation amino group among a formula, and at least one of them is an amino group or a permutation amino group.)

General formula (G)

[0022]

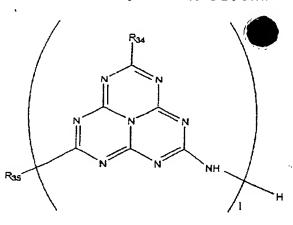
[Formula 15]

(R31, R32, and R33 mean a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an allyl group, the amino group, or the permutation amino group among a formula, and at least one of them is an amino group or a permutation amino group.)

General formula (H)

[0023]

[Formula 16]



(R 34 and R 35 mean a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an allyl group, the amino group, or the permutation amino group among a formula, and at least one of them is an amino group or a permutation amino group.) Mixture of l=1-3.

[0024] If the triazine derivative which has the above-mentioned nitrogen-containing functional group is illustrated concretely The guanamine and the melamine which are shown by the general formula (A), N-butyl melamine, N-phenyl melamine, N, and N-diphenyl melamine, N, and N-diaryl melamine, N, N', an N' -triphenyl melamine, benzoguanamine, acetoguanamine, 2, 4-diamino-6-butyl-sym-triazine, AMERIN, 2, 4-diamino-6benzyloxy-sym-triazine, 2, 4-diamino-6-butoxy-sym-triazine, 2, 4-diamino-6-cyclohexyl-sym-triazine, 2, 4diamino-6-chloro-sym-triazine, 2, 4-diamino-6-mercapto-sym-triazine, 2, 4-diauxy 6-amino-sym-triazine, 2oxy— 4, 6—diamino—sym—triazine, [0025] The 1 and 1—screw—(3, 5—diamino — 2, 4, 6—thoriadinyl) methane shown by the general formula (B), 1, 2-screw-(3, 5-diamino -2, 4, 6-thoriadiny) ethane [an another name (SAKUSHINO guanamine)], 1, 3-screw -(3 5)- Diamino - 2, 4, 6-thoriadinyl propane, 1, 4-screw-(3, 5-diamino -2, 4, 6—thoriadinyl) butane, [0026] The methylene—ized melamine, ethylene dimelamine which are shown by the general formula (C), TORIGUANAMIN shown by the general formula (D), the melamine SHIANU rate which serves as a general formula (A) from (E), The ethylene dimelamine SHIANU rate which serves as a general formula (C) from (E), The TORIGUANAMINSHIA nurate which serves as a general formula (D) from (E), the compound whose R 27-R 30 which are shown by the general formula (F) are an amino group, It is the compound whose R34-R35 which are shown by the compound whose R31-R33 which are shown by the general formula (G) are an amino group, and the general formula (H) are an amino group and whose l is 1-3.

[0027] These triazine derivatives may be used by one kind, and may be used combining two or more kinds. Triazine derivatives desirable especially are guanamine, a melamine, benzoguanamine, and acetoguanamine. Especially a melamine is desirable especially. The distributed mean particle diameter of these triazine derivatives is 1 micrometer or less.

[0028] A formaldehyde generating object is at least one sort in the formaldehyde water solution made to dissolve a paraformaldehyde, formalin aqueous solution, and a paraformaldehyde in water, and the rough polymer of the polyacetal resin which has a part for an unstable end is not included. What is necessary is for a paraformaldehyde to be the polymer of the formaldehyde expressed with the following general formula (I), and to decompose easily and just to generate formaldehyde with heat, substantially.

General formula (1)

:0029]

¡Formula 17]

HOCHO(CHO) CHOH

(The inside of a formula, m=1-200)

[0030] After the manufacture approach of this paraformaldehyde carries out vacuum concentration of the formalin aqueous solution, it can be acquired by grinding. Formaldehyde of formalin aqueous solution is the water solution of 40 or less % of the weight of concentration at a room temperature. It becomes [if formaldehyde concentration becomes 40% of the weight or more, will solidify in ordinary temperature, and / mixing with a triazine derivative] difficult and is not desirable. Moreover, what the methanol contains is contained in the formalin aqueous solution of this application.

[0031] When the rough copolymer of the polyacetal resin before end stabilization is used for a formaldehyde generating object, in order to prevent the bleeding of a triazine derivative, prolonged mixing time is needed, on the other hand, since mixing time is long, the reactant of a triazine derivative and formaldehyde serves as the amount of giant molecules, and in a mold—goods front face, it becomes a crater, and appears, and the surface

appearance nature and fabrication nature of thermoplastics mold goods cannot be improved. Therefore, the rough polymer of polyacetal resin cannot be used as a formaldehyde generating object of this invention. This invention has the description in the place which is the additive for thermoplastics which can improve the surface appearance nature and fabrication nature of thermoplastics mold goods by using the formaldehyde generating object which can decompose easily and can be made to generate formaldehyde with heat. [0032] The range of a mole ratio with the formaldehyde which generates the mixed ratio of a triazine derivative and a formaldehyde generating object from the nitrogen—containing functional group and formaldehyde generating object of a triazine derivative is 1:30-30:1. From this range, when it shifts, the thermoplastics constituent excellent in the appearance nature and fabrication nature on the front face of a cast of a thermoplastics constituent cannot be obtained. When the mole ratio of the nitrogen-containing functional group of a triazine derivative and formaldehyde is larger than 1:30, if continuous molding of this thermoplastics constituent is carried out, formaldehyde will adhere to a metal mold front face, and fabrication nature will fall remarkably.

[0033] On the other hand, if a triazine derivative carries out bleeding and continuous molding of this thermoplastics constituent is carried out when the mole ratio of a triazine derivative exceeds 30 to one mol of formaldehyde, a triazine derivative will adhere to a metal mold front face, and cast front-face nature and fabrication nature will be reduced remarkably, the desirable mixing ratio of the additive for thermoplastics which consists of a triazine derivative and a formaldehyde generating object — a rate — the mole ratio of the nitrogen—containing functional group of a triazine derivative, and formaldehyde — 1:10-10:1 — it is the range of 15-5:1 still more preferably.

[0034] The addition of the additive for thermoplastics which consists of a triazine derivative and a formaldehyde generating object is 0.005-30 weight section as a triazine derivative to the thermoplastics 100 weight section. The thermal resistance of a thermoplastics constituent is inadequate in the addition being under the 0.005 weight section. It appears notably especially in polyacetal resin. On the other hand, when the amount exceeding 30 weight sections is added, a triazine derivative carries out bleeding to a cast front face, and invites the problem of the poor appearance on the front face of a cast of a thermoplastics constituent to it. desirable — 0.05 - 20 weight section — it is 0.1 - 10 weight section still more preferably.

[0035] The thermoplastics said by this invention is resin in which injection molding, such as an olefin system polymer, ABS plastics, polyphenylene ether, polyacetal resin, polycarbonate resin, polyamide resin, polyester resin, and a styrene system polymer, is possible. These thermoplastics is at least one or more sorts. It can use suitable for especially polyacetal resin especially. A polyolefine system polymer is high-pressure polyethylene resin, low voltage polyethylene resin, or polypropylene resin.

[0036] ABS plastics are the copolymerization resin which uses acrylonitrile, a butadiene, and styrene as a principal component, and those polymer blend objects, and there is a graft mold obtained by carrying out the graft copolymerization of styrene and the acrylonitrile under coexistence of the blend mold of a styrene acrylonitrile copolymer and acrylonitrile—butadiene copolymer rubber and a butadiene rubber latex, or a styrene butadiene rubber latex. Further, such ABS plastics transpose styrene to alpha methyl styrene for [, such as thermal resistance and a fluidity,] amelioration, or say what introduced into the copolymerization component the monomer in which styrene and acrylonitrile, and copolymerization are possible, for example, methyl methacrylate, and N-phenyl maleimide. What blended other resinous principles, such as a polycarbonate, may be used.

[0037] Polyphenylene ether resin is the constituent of the polyphenylene ether and polyphenylene ether which are expressed with the following general formula (J), and polystyrene resin, and the constituent of polyphenylene ether and polyamide resin.

General formula (J)

[0038]

(R 36 and R 37 express the alkyl group or halogen atom of carbon numbers 1—4 among a formula, respectively.) k is an integer which shows polymerization degree.

[0039] As an example expressed with the Pori (2, 6—dilectry) of the Pori (2—methyl—6—ethyl—1, 4—phenylene) ether, The Pori (2, 6—diethyl—1, 4—phenylene) ether, the Pori (2—ethyl—6—n—propyl—1, 4—phenylene) ether, The Pori (2—ethyl—6—n—butyl—1, 4—phenylene) ether, The Pori (2—ethyl—6—n—butyl—1, 4—phenylene) ether, The Pori (2—ethyl—6—isopropyl—1, 4—phenylene) ether, They are the Pori (2—methyl—6—Krol—1, 4—phenylene) ether, the Pori (2—methyl—6—krol—1, 4—phenylene) ether, the Pori (2—methyl—6—chloro ethyl—1, 4—phenylene) ether, etc.

[0040] Moreover, the copolymer of 2 and 6—dimethylphenol and a 2, 3, and 6—trimethyl phenol is also contained in the polyphenylene ether resin of this invention. What the amine and polystyrene of low molecular weight may combine this polyphenylene ether resin with R36 and R37, and diphenoquinone etc. has combined with some principal chains of polyphenylene ether resin is contained.

[0041] As a styrene system polymer mixed and used for polyphenylene ether resin, at least one sort of the copolymers and those rubber denaturation polymers of polystyrene or styrene, and other vinyl compounds are included. As styrene and at least one sort of other vinyl compounds of copolymers, they are a styrene acrylonitrile copolymer, a styrene—methyl—methacrylate copolymer, a styrene—alpha—methyl—styrene copolymer, and a styrene maleic anhydride copolymer.

[0042]

- [0043] Moreover, they are a rubber conversion styrene acrylonitrile copolymer and a rubber conversion styrene maleic anhydride copolymer. They are polystyrene (PS) and rubber conversion polystyrene (HIPS) preferably especially. Moreover, as polyamide resin which mixes with polyphenylene ether resin and can be used, they are nylon -4, nylon 6, nylon 6, 6, and nylon. It is 4, 6, Nylon 12, nylon 6, and 10. Although especially the blend ratio with polyphenylene ether resin is not limited, polyphenylene ether resin chooses at 95 10 % of the weight, and a styrene system polymer and polyamide resin should just choose it suitably in 5 90% of the weight of the range.
- [0044] Polycarbonate resin is an object obtained by the reaction of the alicyclic hydrocarbon which has two hydroxyl groups in an aromatic series divalent phenol and intramolecular, aliphatic hydrocarbon or such mixture, and a phosgene and diphenyl carbonate. As an aromatic series divalent phenol, for example 2 and 2—screw (4—hydroxyphenyl) propane, 2 and 2—screw (4—hydroxy—3,5—dibromo phenyl) propane, 2 and 2—screw (4—hydroxy—4—HIDOROKI phenyl) propane, It is dihydroxy diphenyl diphenylsulfone, and 2 and 2—screw (4—hydroxy—3,5—dimethyl) propane, 4, and 4'—dihydroxy diphenyl ether, 4, and 4'—dihydroxy diphenyl SURUFAIDO.
- [0045] As alicyclic hydrocarbon which has two hydroxyl groups in intramolecular For example, 2 and 2-screw (4-hydroxy cyclohexyl) propane, 2, and 2-screw (4-hydroxy 3, 5-dibromo cyclohexyl) propane, 2 and 2-screw (4-hydroxy 3, 5-dimethyl cyclohexyl) propane, It is dihydroxy dicyclohexyl sulfone, and 2 and 2-screw (4-hydroxy cyclohexyl) butane, 4, and 4'-dihydroxy dicyclohexyl ether, 4, and 4'4, 4'-dihydroxy dicyclohexyl SURUFAIDO. As aliphatic hydrocarbon which has two hydroxyl groups in intramolecular, they are 1,3-bropanediol, 1,4-butanediol, and 1,6-hexanediol, for example. It can obtain by the reaction with these compounds and phosgenes, or diphenyl carbonate.
- [0046] Polyamide resin is a polymer which has amide association, and it is obtained by the polycondensation from organic diamine and organic dicarboxylic acid, the polycondensation of aminocaproic acid, the ring opening polymerization of a lactam, etc. A tetramethylenediamine, a hexamethylenediamine, meta-xylylene diamine, etc. are mentioned as an example of organic diamine. As organic dicarboxylic acid, an adipic acid, a sebacic acid, dodecane diacid, a terephthalic acid, isophthalic acid, etc. are mentioned. As aminocaproic acid, epsilon caprolactam, omega—RAURO lactam, etc. are mentioned as epsilon—caproic acid and 11—amino undecanoic acid, and a lactam.
- [0047] Polyamide resin may be these copolymers and may be a polymer blend. Specifically, they are nylon —4, nylon 6, nylon 6, 6, and nylon. It is the copolymer of the copolymer of 4, 6, Nylon 12, nylon 6, 10 and 6, 6—nylon, and 6—nylon, and 6—nylon etc.
- [0048] With polyester resin, it is obtained by the condensation polymerization which uses dicarboxylic acid and diol as a principal component. As dicarboxylic acid, it is independent or this mixture of alicyclic dicarboxylic acid, such as the aliphatic series dicarboxylic acid of the carbon numbers 2–20 of an azelaic acid, a sebacic acid, an adipic acid, dodecane dicarboxylic acid, etc., a terephthalic acid, isophthalic acid, an alt.phthalic acid, naphthalene dicarboxylic acid, diphenyl –4, 4'—dicarboxylic acid, bibenzyl –4, aromatic series dicarboxylic acid containing 4'—dicarboxylic acid, or cyclohexane dicarboxylic acid.
- [0049] As a diol component, they are the aliphatic series glycol of carbon numbers 2–20, for example, ethylene glycol, propylene glycol, 1,4—butanediol, neopentyl glycol, 1,5—pentanediol, 1,6—hexanediol, a deca methylene glycol, cyclohexane JIMETARU, and the long—chain glycol of molecular weight 400—6000. As an example of representation of the polyester resin which consists of the above—mentioned dicarboxylic acid and a diol

component, it is polyethylene terephthalate.

[0050] Styrene resin contains at least one sort of the copolymers and those rubber denaturation polymers of polystyrene or styrene, and other vinyl compounds. As an example of styrene and at least one sort of other vinyl compounds of copolymers, a styrene acrylonitrile copolymer, a styrene—methyl—methacrylate copolymer, a styrene—alpha—methyl—styrene copolymer, and a styrene maleic anhydride copolymer are mentioned. Moreover, as a rubber denaturation polymer, there are rubber denaturation polystyrene (HIPS), a rubber denaturation styrene maleic anhydride copolymer, etc.

[0051] With polyacetal resin, manufactured annular oligomer, such as for example, a formaldehyde monomer, its trimer (trioxane), or a tetramer (tetra—oxane), as a raw material. The oxy—methylene homopolymer, and the above—mentioned raw material and the steric hindrance nature hindered phenolic antioxidant which consists of an oxy—methylene unit substantially Ethylene oxide added 10—500 ppm, Propylene oxide, epichlorohydrin, 1, 3—dioxolane, It is the oxy—methylene copolymer which contains the oxy—alkylene unit of the carbon numbers 2—8 manufactured from annular formals, such as a formal of 1,4—butanediol and a glycol, and a formal of diethylene glycol, 0.1 to 20% of the weight.

[0052] Moreover, a **** oxy-methylene block copolymer also includes the different-species polymer unit which includes the repeat unit of the oxy-methylene copolymer and oxy-methylene with which the chain branched 50% of the weight or more less than 50% of the weight. Although the manufacture approaches of polyacetal resin differ in a homopolymer and a copolymer, the invention in this application is not restricted at all. [0053] To the thermoplastics constituent of this invention, at least one sort of an antioxidant, a polyamide, an alkali, a weathering (light) stabilizer, and a release agent may be added further. As an anti-oxidant, it is noctadecyl -3. -(3'5 '- G t-butyl -4'-hydroxyphenyl)- Propionate, n-octadecyl -3 -(3'-methyl-5 '-t-butyl -4'hydroxyphenyl)— Propionate, n—tetradecyl —3 —(3'5 '— G t—butyl —4'—hydroxyphenyl)— Propionate and 1.6 hexanediol-screw - (3 -(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl)- propionate), [0054] 1,4-butanediol-screw - (3 -(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl)- propionate), Triethylene glycol-screw - (3 -(3-t-butyl-5-methyl-4hydroxyphenyl)- propionate), tetrakis - (methylene-3-(3', 5'- G t-butyl -4'-hydroxyphenyl) propionate methane --) 3, the 9-screws (2-(3-(3-t-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl) propionyloxy)-1 and 1-dimethyl ethyl) 2, 4, and 8, 10-tetraoxaspiro (5 5) undecane, An N and N'-bis-3-(3'5'-G t-butyl-4-hydroxy phenol) PURIPIO nil hexamethylenediamine, [0055] N and N'-tetra-methylenebis-3-(3'- methyl -5'-t-butyl-4-hydroxy phenol) propionyl diamine, An N and N'-screw-(3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxy phenol) propionyl) hydrazine, An N-SARICHI roil—N'—salicylidene hydrazine, 3—(N—SARICHI roil) amino — There are 1, 2, 4—triazole, N, an N'—screw (2-(3-(3, 5-G butyl-4-hydroxyphenyl) propionyloxy) ethyl) oxy-amide, etc. These antioxidants may be used by one kind, may be used combining two or more kinds, and are not restricted at all.

[0056] As a polyamide, these copolymers, for example, nylon 6, such as nylon 4 and 6, nylon 6, nylon 6, 10, nylon 6, 12, and Nylon 1.2, and /6 /10, nylon 6/6, and 12 grades are mentioned. [6 and 6] [6 and 10] Moreover, the Polly beta alanine copolymer obtained by carrying out the polymerization of acrylamide and its derivative, acrylamide and its derivative, and other vinyl monomers under existence of a metal alcoholate is mentioned. These polyamides may be used by one sort, may be used combining two or more sorts, and are not restricted at all.

[0057] As an alkali, they are one or more sorts of the hydroxide of alkali metal or an alkaline earth metal, a chloride, an inorganic—acid salt, and carboxylate. Specifically, they are a calcium hydroxide, a magnesium hydroxide, a calcium carbonate, a magnesium carbonate, a barium carbonate, a calcium chloride, a magnesium chloride, a calcium silicate, a magnesium silicate, lauric—acid calcium, lauric—acid magnesium, calcium stearate, magnesium stearate, zinc stearate, behenic acid calcium, behenic acid magnesium, etc. These alkalis may be used by one sort and may be used combining two or more sorts. It does not restrict at all.

[0058] As a weathering (light) stabilizer, they are one or more sorts of a benzotriazol system or an oxalic acid anilide system ultraviolet ray absorbent, and a hindered amine light stabiliser. As a benzotriazol system ultraviolet ray absorbent For example, 2-(2'-hydroxy-5'-methyl-phenyl) benzotriazol, 2-(2'-hydroxy-3', 5'-G t-butyl-phenyl) benzotriazol, 2-(2'-hydroxy-3', 5'-G isoamyl-phenyl) benzotriazol, 2-(2'-hydroxy-3', 5'-screw-(alpha and alpha-dimethylbenzyl) phenyl) benzotriazol, 2-(2'-hydroxy-4'-octoxy phenyl) benzotriazol, etc. are mentioned.

[0059] On the other hand, as an oxalic acid anilide system ultraviolet ray absorbent, it is 2-ethoxy-2'-ethyl-oxalic acid-bis anilide and 2, for example. - Ethoxy-5-t-butyl-2'- ethyl-oxalic-acid-bis-anilide and 2-ethoxy - 3'-dodecyl oxalic acid bisanilide etc. is mentioned. These ultraviolet ray absorbents may be used independently, respectively, and may be used combining two or more sorts.

[0060] As a hindered amine light stabiliser, it is 4-acetoxy. - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-stearoyl oxy - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-(phenyl

acetoxy)-2, 2 and 6, and 6-tetrame piperidine 4—benzoyloxy — 2, 2, 6, and 6 Framethylpiperidine, 4methoxy - 2, 2, 6, and 6-tetramethypipperidine, 4-stearyl oxy-2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, 4cyclohexyloxy - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-benzyloxy - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, [0061] 4-phenoxy - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-(ethyl carbamoyloxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 4-(cyclohexylcarbamoyloxy)-2, 2 and 6, 6-tetramethylpiperidine, 4-(phenylcarbamoyloxy)-2, 2 and 6, 6tetramethylpiperidine, Screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidine)-carbonate, A screw (2, 2, 6, and 6tetramethyl-4-piperidyl)-OKISA rate, Screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl)-malonate, screw (2, 2, 6, and 6—tetramethyl—4—piperidyl)—sebacate, screw (2, 2, 6, and 6—tetramethyl—4—piperidyl) — horse mackerel peat, [0062] Screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl)-terephthalate, 1, 2-screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4piperidyloxy)-ethane, alpha and alpha'-screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyloxy)-para xylene. The screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) tolylene -2, 4-dicarbamate, The screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4piperidyl)—hexamethylene —1, 6—dicarbamate, Tris (2, 2, 6, and 6—tetramethyl—4—piperidyl)—benzene — 1, 3, 5— TORIKARUBOKISHI rate, tris (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl)-benzene - 1, 3, 4-TORIKARUBOKISHI rate, [0063] 1-(2-(3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionyloxy) ethyl)-4-(3-(3, 5-G t-butyl-4hydroxyphenyl) propionyloxy) 2, 2 and 6, 6—tetramethylpiperidine, 1, 2, 3, and 4—butane tetracarboxylic acid, 1, 2, 🕐 2, 6, and 6—pentamethyl—4—PIPERIJI Norian, beta, beta, beta', and beta — ' — a condensate with tetramethyl-3 and 9-(2, 4, 8, 10-tetraoxaspiro (5 5) undecane) JIETA Norian etc. is mentioned. The abovementioned hindered amine light stabiliser may be used independently, respectively, and may be used combining two or more sorts. Moreover, you may use combining an ultraviolet ray absorbent.

[0064] They are one or more sorts chosen from the aliphatic compound which has fatty acid ester, a polyalkylene glycol, and an amide group as a release agent. As fatty acid ester, it is the fatty—acid—ester compound which consists of polyhydric alcohol and a fatty acid, and is guided from the polyhydric alcohol containing at least one sort of saturation or the unsaturated fatty acid which contains ten or more carbon atoms preferably, and 2—6 carbon atoms.

[0065] As polyhydric alcohol used for adjusting a fatty—acid—ester compound, they are one or more sorts chosen from ethylene glycol, a diethylene glycol, triethylene glycol, propylene glycol dipropylene glycol, cutanediol, pentanediol, hexandiol, a glycerol, diglycerol, triglycerol, a threitol, erythritol, pentaerythritol, arabitol, ribitol, xylitol, sorbite, sorbitan, the sorbitol, and the mannitol.

[0066] Moreover, as a fatty acid, a capric acid, a lauric acid, a myristic acid, a palmitic acid, stearin acid, 12—hydroxy stearin acid, an ARAGIN acid, behenic acid, a lignoceric acid, a cerotic acid, a montanoic acid, a melissic acid, and a cello blastin acid are mentioned. The fatty acids which exist in the nature in which partial saturation aliphatic carboxylic acid comes to contain undecylenic acid, oleic acid, an elaidic acid, a cetoleic acid, an erucic acid, brassidic acid, sorbic—acid linolic acid, a linolenic acid, an arachidonic acid, a PUROPI all acid, a steer roll acid, and this component, or such mixture are mentioned. These fatty acids may be permuted by the hydroxy group.

[0067] It is fatty acid ester preferably guided among the above—mentioned fatty—acid—ester compounds from a palmitic acid, stearin acid, behenic acid, the fatty acid chosen from the montanoic acid, and the polyhydric alcohol chosen from a glycerol, pentaerythritol, sorbitan, and a sorbitol. There may be a hydroxyl group of these fatty—acid—ester compounds, and there may be. [no] It does not restrict at all. For example, it may be monoester or you may be by diester and triester. Moreover, the hydroxyl group may be blocked by the way acid etc.

[0068] When a desirable fatty-acid-ester compound is illustrated, glycerol monopalmitate, Glycerol dipalmitate, glycerol tripalmitate, glycerol monostearate, Glycerol distearate, glycerol tristearate, glycerol monobehenate, Glycerine dibehenate, glycerine tribehenate, glycerol mono-MONTANETO, Glycerol JIMONTANETO, glycerol TORIMONTANETO, pentaerythritol monopalmitate, Pentaerythritol dipalmitate, pentaerythrytol tripalmitate, Pentaerythritol tetra-palmitate, pentaerythritol monostearate, pentaerythritol distearate, pentaerythritol tristearate, pentaerythritol tetra-stearate, [0069] Pentaerythritol mono-behenate, pentaerythritol dibehenate, Pentaerythritol tribehenate, pentaerythritol tetra-behenate, Pentaerythritol mono-MONTANETO, pentaerythritol JIMONTANETO, Pentaerythritol TORIMONTANETO, pentaerythritol tetra—MONTANETO, Sorbitan monopalmitate, sorbitan dipalmitate, sorbitan tripalmitate, Sorbitan monostearate, sorbitan distearate, sorbitan tristearate, Sorbitan mono-behenate, sorbitan dibehenate, sorbitan tribehenate, sorbitan mono-MONTANETO, sorbitan JIMONTANETO, sorbitan TORIMONTANETO, [0070] They are sorbitol monopalmitate, sorbitol dipalmitate, sorbitol tripalmitate, sorbitol monostearate, sorbitol distearate, sorbitol tristearate, sorbitol mono-behenate, sorbitol dibehenate, sorbitol tribehenate sorbitol mono-MONTANETO, sorbitol JIMONTANETO, and sorbitol TORIMONTANETO. Moreover, there is way acid ester (JP,49-60762,A) of glycerol mono-fatty acid ester as an aliphatic series ester compound which blocked the hydroxyl group from the way acid etc. These fatty-acid-ester compounds may be used independently, respectively, and may be two or more sorts of mixture. As a polyalkylene glycol, it is a general formula (K). [0071]

[Formula 19]

(Among the formula, R38 is chosen from hydrogen, the alkyl group of carbon numbers 1-6, a permutation alkyl group, an allyl group, and a permutation allyl group, and even if respectively the same, it may differ.) They are x=2-6 and the polyalkylene glycol expressed with y=50-20000.

[0072] Specifically, they are ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide, epichlorohydrin, styrene oxide, oxetane, 3, and 3-screw (chloro methyl) oxetane, a tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, oxepane, etc. The range of the number of polyaddition mols of these alkylene oxide is 50-20000. These polyalkylene glycols may be used independently, respectively, and two or more sorts may be used together and used for them. It does not restrict at all. As an aliphatic compound which has an amide group, it is a general formula (L). [0073]

[Formula 20]

It is the aliphatic compound expressed with (R40 and R41 express the alkyl group of carbon numbers 1-30 among a formula, and R39 expresses the alkylene group of carbon numbers 1-30).

[0074] Specifically, they are ethylene—bis—stearylamide, an ethylene bis—lauryl amide, ethylene bis (oleylamide), an ethylene bis—erucic—acid amide, etc. The aliphatic compound which has these amide groups may be used independently, respectively, and two or more sorts may be used together and used for it. The addition of the above—mentioned additive is the 0.1 – 5.0 weight section to the polyacetal resin 100 weight section, when thermoplastics is polyacetal resin.

[0075] Moreover, fibrous and granular a filler and a pigment can also be added. For example, it is an inorganic substance fibrous as a filler, and granular, the organic substance, and a bulking agent with a glass fiber, ceramic fiber, a carbon fiber, stainless steel fiber, a boron fiber, Kevlar fiber, silicon carbide fiber, etc. fibrous on a concrete target, and they are granular fillers, such as wollastonite, a mica, asbestos, talc, an alumina, titanium oxide, magnesium oxide, a calcium carbonate, a magnesium carbonate, a glass bead, boron nitride, and silicon carbide. Moreover, as a pigment, they are pigments, such as carbon black and acetylene black. These fillers and a pigment are not the objects which may use one or more sorts of **, and may use combining two or more sorts, and are restricted in any way.

[0076] Which approach is sufficient as these additives, a filler, and the addition gestalt of a pigment in whether it adds, after carrying out melting kneading of the additive for thermoplastics and thermoplastics of this application, or melting kneading is carried out at coincidence. Generally as an approach of carrying out melting kneading, an extruder is used. The range of the extruder temperature at this time is 130–330 degrees C, and thermoplastics should just choose it suitably at the temperature in which extruding is possible. Even if the screw types of an extruder are one shaft and biaxial, they are not cared about.
[0077]

[Embodiment of the Invention] This invention is further explained to a detail with an example below. In addition, % in an example and the section are weight criteria.

A) The thermoplastics used in the thermoplastics example was shown in Table 1. In addition, the thermoplastics said by this invention is not limited to the thermoplastics shown in the example.

[0078]

[Table 1]

	表 1
記号	W B
нр	MI値(190℃/10分)=20のポリエチレン樹脂
ABS	スチレンーアクリロニトリル共重合体とアクリロニトリルーブタジエン共重合 ゴムとのプレンド物
PPE /HIPS	2. 6 - ジメチルー1. 4 - フェニレンエーテル 45 度量部 とポリプタジエンを9 度量%含有したゴム変性ポリスチレン 55 度量部 からなるポリフェニレンエーテル樹脂
POM-C	トリオキサンと1, 3 – ジオキソランを共重合し、ポリマーの末端 安定化し、熱的に安定なポリアセタールコポリマー
PA-66	アジピン酸とヘキサメチレンジアミンとの重縮合によって得られた 6,6-ナイロン
PES	テレフタル酸とポリエチレングリコールとの重縮合によって得られた ポリエステル樹脂
PC	ビスフェノールAとホスゲンとの反応によって得られたポリカーボネート樹脂

[0079] B) It was shown in the triazine derivative following table 2. [0800]

[Table 2]

記号	名称	粒径(μm)
B — 1	メラミン	4. 5
8 – 2	メラミン	8. 7
B — 3	グアナミン	4. 2
B — 4	ベンソグアナミン	4. 3
8 - 5	アセトグアナミン	3.4

[0081] C) [0082] shown in the formaldehyde generating object following table 3 [Table 3]

	表 3
記号	名称
C-1	パラホルムアルデヒド
C - 2	ホルマリン水溶液 ホルムアルデヒド濃度 0.5 重量%
C - 3	ホルマリン水溶液 ホルムアルデヒド濃度 0.9 重量%
C - 4	ホルマリン水溶液 ホルムアルデヒド濃度 2.8重量%
C - 5	ホルマリン水溶液 ホルムアルデヒド濃度 30重量%

[0083] D) When the mixed conditions of a triazine derivative and a formaldehyde generating object and a mixture ** formaldehyde generating object were fine particles, it was shown in the following tables 4 and 5. [0084]

Table 4]

夷	4

記号	混合条件
D - 1	ヘンシェル混合機の攪拌翼の回転数を4 6 0回転とし、トリアジン誘導体とホルムアルデヒド発生体を凝加してから1 0 0 秒間連続混合した。この時のヘンシェル混合機内部の温度を4 0 ℃に保った。
D – 2	50℃の ホルマリン水溶液にトリアジン誘導体を添加し、3分間攪拌した 後に室温まで降温し、スプレー乾燥によって水分を除去し、トリアジン誘導体とホルムアルデヒドとの混合物を得た。 pHは水酸化ナトリウム水溶液でpH=8に保った。
D-3	授拌時間を30分にした以外はD-2の混合条件と同じにした。

[0085] [Table 5]

記号	熱可塑性樹脂用添加剤	
X - 1	メラミン (B-1) を 7 0 0 g、パラホルム (C-1) 5 0 gを 5 リットルの 小型ヘンシェルに投入し、混合条件 (D-1) で均一混合した	
X - 2	パラホルム (C-1) 100gにした以外は上記 (X-1) と同じ条件にて 混合した	
X – 3	パラホルム (C-1) 200gにした以外は上記 (X-1) と同じ条件にて 混合した	
X – 4	メラミン(B-2)を用いた以外は上記(X-2)と同じ条件にで均一混合 した	

[0086] ** When a formaldehyde generating object was a water solution, it was shown in Tables 4 and 6. [0087]

[Table 6]

表 6

記号	熱可變性樹脂用添加剤
X - 5	ホルマリン水溶液(C-5) 1.kgにメラミン(B-1) 1.5gを添加し 混合条件(D-2)にてメラミンとホルムアルデヒドの混合物を得た
x - 6	ホルマリン水溶液(C - 2) 1 0 0 g にメラミン(B - 1) 2 0 g を添加し 混合条件(D - 2)にてメラミンとホルムアルデヒドの混合物を得た
X — 7	ホルマリン水溶液(C - 5) 1 0 0 g にメラミン(B - 1) 4. 2 g を添加 し、混合条件(D - 2)にてメラミンとホルムアルデヒドの混合物を得た
X – 8	ホルマリン水溶液(C - 3) 1 0 0 g にメラミン(B - 1) 1 2. 6 g を添加し、混合条件(D - 2)にてメラミンとホルムアルデヒドの混合物を得た
x - 9	ホルマリン水溶液(C - 5) 1 0 0 g にメラミン(B - 1) 8 . 4 g を添加し、混合条件(D - 2) にてメラミンとホルムアルデヒドの混合物を得た
X-10	ホルマリン水溶液(C - 4) 1 0 0 g にメラミン(B - 1) 1 9 g を添加し、混合条件(D - 2)にてメラミンとホルムアルデヒドの混合物を得た
X-11	ホルマリン水溶液(C - 5) 1 0 0 g にメラミン(B - 1) 8. 4 g を添加 し、混合条件(D - 3)にてメラミンとホルムアルデヒドの混合物を得た
X - 1 2	ホルマリン水溶液(C - 4) 1 0 0 g にグアナミン(B - 3) 2 5 g を添加 し、混合条件(D - 2)にで混合物を得た
X - 1 3	ホルマリン水溶液(C - 4) 1 0 0 g にベンゾグアナミン(B - 4) 4 2 g を添加し、混合条件(D - 2)にて混合物を得た
X-14	ホルマリン水溶液 (C - 4) 100gにアセトグアナミン (B-5) 28g を添加し、理合条件 (D-2) にて混合物を得た

[0088] E. When the melting kneading and only the additive for thermoplastics were fine particles, it was shown in the following table 7.

[Table 7]

表 7

記号	熱可塑性樹脂と熱可塑性樹脂用添加剤の溶融混練物及びその条件
Y — 1	熱可望性樹脂(POM-C)100重量部に熱可塑性樹脂用添加剤(X-1)8.0重量部を添加し、2軸押し出し機を用いて溶験 混練した。この時のシリンダー温度は190℃、溶融混練時間(押出し機内滞留時間)は120秒になるように吐出量で調整した。
Y - 2	熱可塑性樹脂用添加剤(X-2)を用いた以外は上記(Y-1)と同じ条件で溶融混練した。
Y — 3	外可塑性樹脂用添加剤(X-3)を用いた以外は上記(Y-1)と同じ条件で溶融混練した。
Y - 4	溶融混練時間(押出し機内滞留時間)が30秒になるように吐出量で調整した以外は、上記(Y-2)と同じ方法によって溶融混練 した。
Y - 5	溶融混練時間(押出し機内滞留時間)が1 8 0 秒になるように吐出量で調整した以外は、上記(Y - 2)と同じ方法によって溶融混練した。
Y — 6	溶融連練時間(押出し機内滞留時間)が300秒になるように吐出量で調整した以外は、上記(Y-2)と同じ方法によって溶融混練した。
Y - 7	熱可塑性樹脂用添加剤(X-4)を用いた以外は上配(Y-1)と同じ方法によって溶融混練した。

[0090] ** When a formaldehyde generating object was a water solution, it was shown in the following table 8. [0091]

[Table 8]

	0 🗱
띮	熱可塑性樹脂と熱可塑性樹脂用添加剤の溶融物及びその混雑条件
Y – 8	熱可 <u>做性</u> 樹脂(POM-C)100重量的に熱可塑性樹脂用添加剤(X-6)7.4重異部添加し、2軸押し出し機を用いて溶設湿練した。この時のシリンダー温度は190℃、溶融溶練時間(押出し機内滞留時間)は120秒になるように吐出量で調整した。
6 - Y	Y-9 熱可製性樹脂用添加剤(X-8)7.7 産量部添加した以外は上記(Y-8)と同じ条件で溶酸混製した。
Y-10	Y-10 熱可塑性樹脂用添加剤(X-10)8.2置量酶添加した以外は上記(Y-8)と同じ条件で溶剤退線した。
Y-13	Y-11 熱可塑性樹脂用添加剤(X-12)8.0塩量酚添加した以外は上記(Y-8)と同じ条件で溶製混錬した。
Y-12	Y-12 熱可塑性樹脂用添加剤(X-13)7.7 塩鼠的添加した以外は上記(Y-8)と同じ条件で浴器混雑した。
Y-13	Y-13 熱可塑性樹脂用添加剤(X-14) 7.9重量的添加した以外は上記(Y-8)と同じ条件で溶融混練した。

[0092] F. The appearance nature valuation—basis (1) process—condition briquetting machine of a cast: NESUTARU injection molding machine by Sumitomo Heavy Industries, Ltd. 75t metal—mold size: The conditions of direction of flow direction * right angle * thickness monotonous and others of 74*52*3mm were shown in the following table 9.
[0093]

[Table 9]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web_cgi_ejje

· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	表 9	
樹脂	シリンダー温度 (℃)	金型温度 (で)
НД	210	4 0
ABS	220	7 0
PPE/HIPS	290	80
POM-C	200	7 0
PA-66	280	80
PE\$	280	6 0
PC	300	. 90

[0094] (2) After fabricating in the bleeding nature above—mentioned process condition, it was left in the thermostatic chamber of R—H humidity 50% at 23 degrees C, and the bleeding nature on the front face of a cast was evaluated in accordance with the criteria of the following table 10.
[0095]

[Table 10]

表 10

数值	ブリードの程度
0	恒温室に1ヶ月間放置した成型品を手で触っても全く付着しない。
1	恒温室に1ヶ月間放置した成型品を手で触ると僅かに付着した。
2	恒温室に3週間放電した成型品を手で触ると僅かに付着した。 2週間放置では付着しない
3	恒温室に2週間放産した成型品を手で触ると僅かに付着した。 1週間放優では付着しない
4	恒温室に1週間放置した成型品を手で触ると白く付着した。 2日間放置では付着しない

[0096] (3) The cast front face fabricated in the crevice (crater) existence above—mentioned process condition on the front face of shaping was observed with the stereoscopic microscope, and extent of a crater was evaluated in accordance with the criteria of Table 11. The additive additive—free cast was used as a comparison tample. This evaluation was performed only about polyacetal resin.

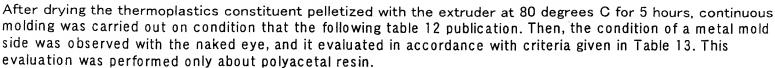
[0097]

Table 11]

麦 11

数値	アバタの程度	
0	成型品表面に凹部が全く観察されない	
1	成型品表面に最大径0.05~0.1mm の大きさで凹部が観察された	
2	成型品表面に最大径0.1~0.2 mm の大きさで凹部が観察された	
3	成型品 要面に最大径0.3~0.5mm の大きさで凹部が観察された	
4	成型品表面に 0.5 mm以上の大きさ で凹部が観察された	

[0098] G. Fabrication nature (mold deposit nature)



** Process condition briquetting machine: Ti[by Toyo Machinery & Metals Co., Ltd.]—30G injection molding machine 30t metal—mold size: Cast configuration The process condition of 2mm thickness monotonous and others was shown in the following table 12. [0099]

[Table 12]

表 12

樹脂	シリンダー温度	人製に 由	成形サイク	ブル (砂)
12) 09	(で)	金型温度 (℃)	射出時間	冷却時間
POM-C	200	3 0	1 5	2 0

[0100] ** The mold deposit nature valuation—basis valuation basis was shown in Table 13.

[Table 13]

表 13

数値	モールドデポジットの程度
0	1 0 0 0 0 ショット成形しても金型表面の汚れが確認できなかった。
1	5000ショット成形すると金型表面にうっすらと付着して いるのが認められた
2	1000ショット成形すると金型表面にうっすらと付着しているのが認められた
3	5 0 0 ショット成形すると金型表面にうっすらと付着して いるのが認められた
4	1 0 0 ショット成形すると金型表面にうっすらと付着して いるのが認められた

[0102] H. After drying the thermoplastics constituent pelletized with the dispersibility extruder of the triazine derivative in thermoplastics at 80 degrees C for 5 hours, the 80nm ultrathin section was cut down by ultramicrotome, the dispersibility of the triazine derivative in a thermoplastics constituent was observed with following equipment, and it evaluated in accordance with the criteria shown in the following table 14. [0103]

[Table 14]

表 1

数値	ペレット中のトリアジン誘導体粒子の分散径
0	最大でも0.2μm以下の分散粒子径
1	分散粒子径が0.2~0.5μmの範囲
2	分散粒子径が0.5~1.0μmの範囲
3	1.0μm以上の分散粒子径

[0104] Equipment: JEOL make Transmission electron microscope part number JEM-100SX scale factor 10000 times [0105] I. Additive ** anti-oxidant a-1.triethylene glycol-screw used in addition to this - (3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) propionate)

** Polyamide b-1: nylon 6, 6 grinding article particle—size <=40micrometer** alkali c-1 xalcium stearate [0106]
** Weatherability Stabilizer d-1:2- (Light) () [2-hydroxy 3,] [5-screw] Phenyl-2H-benzotriazol d-2: Screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidine) sebacate d-3:1, 2 and 3, 4-butane tetracarboxylic acid, 1, 2, 2, 6, and

6-pentamethyl-4-PIPERIJI Norian, beta, (alpha and alpha-dimethylbenzyl), beta', beta'-tetramethyl-Condensate with 3 and 9-(2, 4, 8, 1) traoxaspiro (5 5) undecane) JIETA Norian [0107] ** release agent e-1 glycerol monostearate e-2: — a polyethylene glycol (molecular weight 6000)

e-3: Ethylene-bis-stearylamide [0108]

[Example]

The melting kneading object (Y-1) of the thermoplastics and the additive for thermoplastics which were shown in example 1 table 7 was added to thermoplastics (POM-C). The addition of the melting kneading object (Y-1) of thermoplastics and the additive for thermoplastics was made into the amount from which a triazine derivative becomes the 0.3 weight section to the thermoplastics (POM-C) 100 weight section. With the biaxial extruder set as 200 degrees C of cylinder temperatures, it carried out melting kneading and this was pelletized. Then, it dried at 80 degrees C for 5 hours, and evaluated according to the approach shown in Tables 9-14 about shaping and mold-goods surface appearance nature, fabrication nature, and the dispersibility of the triazine derivative particle in a pellet. The result was shown in Table 15.

[0109] The same actuation as an example 1 was performed except having changed the melting kneading object (Y-1) of the thermoplastics of examples 2-6 and example of comparison 1 example 1, and the additive for thermoplastics to the melting kneading object (Y-2-7) of the thermoplastics and the additive for thermoplastics which were shown in Table 7. The result was shown in Table 15.

[0110] The same actuation as an example 1 was performed except having changed the melting kneading object (Y-1) of the thermoplastics of seven to example 12 example 1, and the additive for thermoplastics to the melting kneading object (Y-8-13) of the thermoplastics and the additive for thermoplastics which were shown in Table 8. The result was shown in Table 16.

- [0111] The additive for thermoplastics (X-5) shown in example 13 table 6 was added to thermoplastics (POM-C). The addition of the additive for thermoplastics (X-5) was made into the amount from which a triazine derivative becomes the 0.3 weight section to the thermoplastics (POM-C) 100 weight section. With the biaxial extruder set as 200 degrees C of cylinder temperatures, it carried out melting kneading and this was pelletized. The melting mixing time at this time (residence time in an extruder) was adjusted by discharge quantity, as it had been 120 seconds. Then, it dried at 80 degrees C for 5 hours, and evaluated according to the approach shown in Tables 9-14 about shaping and mold-goods surface appearance nature, fabrication nature, and the dispersibility of the triazine derivative particle in a pellet. The result was shown in Table 17.
- [0112] The same actuation as an example 13 was performed the additive for thermoplastics (7 X 9) which showed the additive for thermoplastics of examples 14 and 15 and example of comparison 2 example 13 (X 5) in Table 6, and (X 11) except having changed. The result was shown in Table 17.
- [0113] The melting mixture (Y-2) of the thermoplastics and the additive for thermoplastics which were shown in example 16 table 7 was added to thermoplastics (POM-C). The addition of the melting mixture (Y-2) of thermoplastics and the additive for thermoplastics was made into the amount from which a triazine derivative content becomes the 0.005 weight section to the thermoplastics (POM-C) 100 weight section. With the biaxial extruder set as 200 degrees C of cylinder temperatures, melting kneading was carried out and this was pelletized. Then, it dried at 80 degrees C for 5 hours, and evaluated according to the approach shown in Tables 9-14 about shaping and mold-goods surface appearance nature, fabrication nature, and the dispersibility of the triazine derivative particle in a pellet. The result was shown in Table 18.
- [0114] The same actuation as an example 16 was performed except having added the melting mixture (Y-2) of thermoplastics and the additive for thermoplastics to thermoplastics (POM-C) so that an example 17 triazine derivative content might become the 0.05 weight section. The result was shown in Table 18.
- [0115] The same actuation as an example 16 was performed except having added the melting mixture (Y-2) of thermoplastics and the additive for thermoplastics to thermoplastics (POM-C) so that an example 18 triazine derivative content might become the 0.1 weight section. The result was shown in Table 18.
- [0116] The same actuation as an example 16 was performed except having added the melting mixture (Y-2) of thermoplastics and the additive for thermoplastics to thermoplastics (POM-C) so that an example 19 triazine derivative content might become 10 weight sections. The result was shown in Table 18.
- [0117] The same actuation as an example 16 was performed except having added the melting mixture (Y-2) of thermoplastics and the additive for thermoplastics to thermoplastics (POM-C) so that an example 20 triazine derivative content might become 20 weight sections. The result was shown in Table 18.
- [0118] The same actuation as an example 16 was performed except having added the melting mixture (Y-2) of thermoplastics and the additive for thermoplastics to thermoplastics (POM-C) so that an example 21 triazine derivative content might become 30 weight sections. The result was shown in Table 18.
- [0119] The same actuation as an example 16 was performed except having used the thermoplastics (POM-C) which has not added the melting mixture (Y-2) of example of comparison 3 thermoplastics, and the additive for



thermoplastics. The result was shown in Table 18.

[0120] The same actuation as an example 16 was performed except having added the melting mixture (Y-2) of thermoplastics and the additive for thermoplastics to thermoplastics (POM-C) so that an example of comparison 4 triazine derivative content might become 40 weight sections. The result was shown in Table 16. In addition, about examples 16-18 and the example 3 of a comparison, heat-resistant evaluation was performed on the following conditions. The result was shown in Table 18.

** Tensile strength was measured for heat—resistant evaluation condition thermoplastics mold goods every 20 days and after that in 140—degree C gear oven, and it asked for retention on the strength.

[0121] The polyethylene resin which showed example 22 thermoplastics in Table 1 was used. The additive for thermoplastics (X-2) was added so that a triazine derivative might become 20% of the weight to this polyethylene resin 100 weight section. With the biaxial extruder set as 210 degrees C of cylinder temperatures, melting kneading was carried out for 120 seconds, and this was pelletized. It dried at 80 degrees C after that for 5 hours, and evaluated about shaping and mold-goods surface appearance nature according to the approach which reached table 9-11 and was shown in 13. The result was shown in Table 19.

[0122] Using the ABS plastics which showed example 23 thermoplastics in Table 1, the additive for thermoplastics (X-2) was added so that a triazine derivative might become 20% of the weight to this ABS-plastics 100 weight section. With the biaxial extruder set as 220 degrees C of cylinder temperatures, melting kneading was carried out for 120 seconds, and this was pelletized. It dried at 80 degrees C after that for 5 hours, and evaluated about shaping and mold-goods surface appearance nature according to the approach which reached table 9-11 and was shown in 13. The result was shown in Table 19.

[0123] Using PPE/HIPS which showed example 24 thermoplastics in Table 1, the additive for thermoplastics (X-2) was added so that a triazine derivative might become 20% of the weight to this PPE/HIPS 100 weight section. With the biaxial extruder set as 300 degrees C of cylinder temperatures, melting kneading was carried out for 120 seconds, and this was pelletized. It dried at 80 degrees C after that for 5 hours, and evaluated about shaping and mold-goods surface appearance nature according to the approach which reached table 9-11 and was shown in 13. The result was shown in Table 19.

[0124] PA-66 which showed example 25 thermoplastics in Table 1 are used, and it is this PA-66. The additive for thermoplastics (X-2) was added so that a triazine derivative might become 20% of the weight to the 100 weight sections. With the biaxial extruder set as 280 degrees C of cylinder temperatures, melting kneading was carried out for 120 seconds, and this was pelletized. It dried at 80 degrees C after that for 5 hours, and evaluated about shaping and mold-goods surface appearance nature according to the approach which reached table 9-11 and was shown in 13. The result was shown in Table 19.

[0125] PES which showed example 26 thermoplastics in Table 1 It used, and the additive for thermoplastics (X-2) was added so that a triazine derivative might become 20% of the weight to this PES 100 weight section. With the biaxial extruder set as 280 degrees C of cylinder temperatures, melting kneading was carried out for 120 seconds, and this was pelletized. It dried at 80 degrees C after that for 5 hours, and evaluated about shaping and mold—goods surface appearance nature according to the approach which reached table 9-11 and was shown in 13. The result was shown in Table 19.

[0126] Using PC which showed example 27 thermoplastics in Table 1, the additive for thermoplastics (X-2) was added so that a triazine derivative might become 20% of the weight to this PC100 weight section. With the biaxial extruder set as 300 degrees C of cylinder temperatures, melting kneading was carried out for 120 seconds, and this was pelletized. It dried at 80 degrees C after that for 5 hours, and evaluated about shaping and mold—goods surface appearance nature according to the approach which reached table 9-11 and was shown in 13. The result was shown in Table 19.

[0127] The melting kneading object (Y-2) of example 28 thermoplastics and the additive for thermoplastics was added to thermoplastics (POM-C). The triazine derivative content made the addition of a melting kneading object (Y-2) the 0.3 weight section to the thermoplastics 100 weight section. Furthermore, the antioxidant (a-1) 0.3 weight section, the polyamide (b-1) 0.05 weight section, and the release agent (e-1) 0.2 weight section were added. With the biaxial extruder set as 200 degrees C of cylinder temperatures, it carried out melting kneading and this was pelletized. Then, it dried at 80 degrees C for 5 hours, and evaluated according to the approach shown in Tables 9-14 about shaping and mold-goods surface appearance nature, fabrication nature, and the dispersibility of the triazine derivative particle in a pellet. The result was shown in Table 20.

[0128] The melting kneading object (Y-2) of example 29 thermoplastics and the additive for thermoplastics was added to thermoplastics (POM-C). The triazine derivative content made the addition of a melting kneading object (Y-2) the 0.3 weight section to the thermoplastics 100 weight section. Furthermore, the polyamide (b-1) 0.05 weight section, the release agent (e-3) 0.05 weight section, the weathering agent (d-1) 0.5 weight section, and the 0.25 (d-2) weight sections were added. With the biaxial extruder set as 200 degrees C of cylinder

temperatures, it carried out melting trading and this was pelletized. Then, it at 80 degrees C for 5 hours, and evaluated according to the appearance nature, fabrication nature, and the dispersibility of the triazine derivative particle in a pellet. The result was shown in Table 20.

[0129] The melting kneading object (Y-2) of example 30 thermoplastics and the additive for thermoplastics was added to thermoplastics (POM-C). The triazine derivative content made the addition of a melting kneading object (Y-2) the 0.3 weight section to the thermoplastics 100 weight section. Furthermore, the polyamide (b-1) 0.05 weight section, the release agent (e-3) 0.05 weight section, the weathering agent (d-1) 0.5 weight section, the 0.25 (d-2) weight sections, the 0.25 (d-3) weight sections, and the release agent (e-2) 1.0 weight section were added. With the biaxial extruder set as 200 degrees C of cylinder temperatures, it carried out melting kneading and this was pelletized. Then, it dried at 80 degrees C for 5 hours, and evaluated according to the approach shown in Tables 9-14 about shaping and mold-goods surface appearance nature, fabrication nature, and the dispersibility of the triazine derivative particle in a pellet. The result was shown in Table 20. [0130] The same actuation as an example 28 was performed except having added the example 31 alkali (c-1)

[0130] The same actuation as an example 28 was performed except having added the example 31 alkali (c-1) 0.03 weight section, and having added. The result was shown in Table 20.

[0131] The same actuation as an example 29 was performed except having added the example 32 alkali (c-1) 0.03 weight section, and having added. The result was shown in Table 20.

[0132] The same actuation as an example 30 was performed except having added the example 33 alkali (c-1) 0.03 weight section, and having added. The result was shown in Table 20.

[0133] The fabrication nature of a thermoplastics constituent and the surface appearance nature of a cast were improvable by using the additive for thermoplastics which is the mixture of at least one or more formaldehyde, the triazine derivative which has the nitrogen—containing functional group which can react, and a formaldehyde generating object into 1 molecule so that clearly from Table 15-20.

[Table 15]

表 15

	ベース	溶融	トリアミ	ブン誘導体	樹脂用	- N H 2 /ホルム	混合	成形品	麦面性	モールドデポジッ	トリアジン
	掛脂	混碎物	種類	添加量(部)	添加劑	モル比	条件	プリード	アパタ	ト性	誘導体分散性
実施例1	РОМ-С	Y-1	8-1	0. 3	x – 1	10:1	D — 1	1	0	1	0
実施例2	POM-C	Y-2	B — 1	0. 3	×-2	5 : 1	D-1	0	0	0	a
実施例3	POM-C	Y-3	8-1	0. 3	x – 3	2.5:1	D - 1	0	0	0	0
実施例4	POM-C	Y-4	B — 1	0.3	X – 2	5 : 1	D — 1	0	0	0	0
実施例5	POM-C	Y-5	B - 1	0.3	x - 2	5:1	D-1	0	0	0	0
実施例6	POM-C	Y-7	B - 2	0. 3	X-4	5 : 1	D-1	1	1	1	1
比較例1	POM-C	Y-6	B-1	0. 3	X – 2	5 : 1	D – 1	0	4 [.]	0	3

[0135]

[Table 16]

表 16

	ベース	溶融	トリアミ	ジン誘導体	樹脂用	- NH2 /ホルム	混合	成形品	美面性	モールドデポジッ	トリアジン 誘 導 体
	樹脂	混練物	種類	添加量(部)	添加剤	モル比	条件	ブリード	アバタ	ト性	分散性
実施例 7	POM-C	Y-8	8-1	0.3	×-6	29:1	D-2	2	1	2	1
実施例 8	POM-C	Y-9	8-1	0. 3	x-8	10:1	D-2	1	0	1	0
実施例 9	POM-C	Y-10	B — 1	0.3	X-10	4.8:1	D-2	0	0	0	0
実施例10	POM-C	Y-11	B - 3	0. 3	X-12	4.8:1	D-2	0	0	0	.0
実施例11	POM-C	Y-12	B – 4	0.3	X-13	4.8:1	D-2	0	0	0	0
実施例12	POM-C	Y-13	·B-5	0.3	X-14	4.8:1	D-2	0	0	0	0

[0136] [Table 17]

表 17

	ベース	溶融	トリア	ジン誘導体	樹脂用	-NH2 /ホルム	混合	成形品	表面性	モールドデポジッ	トリアジン 誘 導 体
	樹脂	混練物	種類	添加量(部)	添加剂		条件	ブリード	アパタ	ト性	分散性
実施例13	POM-C	_	B — 1	0. 3	X-5	1:28	D-2	1	2	1	2
実施例14	POM-C	-	B — 1	0. 3	X-7	1:10	D-2	0	1	0	1
実施例15	POM-C	-	B — 1	0. 3	X – 9	1:5	D - 2	0	O.	0	0
比較例 2	POM-C	-	B — 1	0. 3	x-11	1:5	D-3	0	4	0	3

[0137] [Table 18]

					i							
	۲ ۱ ۲	麗俠	117	トリアジン器導体	商品田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田	- N H2	師	成形品被简性	表面住	ポール ドルルド	トリアジン	
	乖	混煉物	種類	添加量 (部)	器加角	アポルスモル比	₩ ‡	ブリード	7119	でた。住	战分 學被 存存	金属
実施例16	POM-C	Y-2	B – 1	0.005	X-2	5:1	D-1	0	0	0	0	7.2
実施例17	実施例17 POM-C	Y-2	8-1	0.05	X-2	5:1	0-1	0	0	0	0	8 4
実施例18	POM-C	Y-2	8-1	0.1	X-2	5:1	0-1	0	0	0	0	9 5
実施例19	POM-C	Y-2	B – 1	1.0	x-2.	5:1	D-1		0	-	0	
実施例20	実施例20 POM-C Y-2	Y-2	B-1	2 0	X-2	5:1	D-1	-	0	2	0	
実施例21	POM-C	Y-2	B-1	3.0	X-2	5:1	D-1	2	_	е	-	
比較例 3	POM-C	ı	1	1		Į	I	0 .	0	0	Ο.	5.0
比較例 4	POM-C Y-2	Y-2	B-1	0 †	X-2	5:1	D-1	4	4	4	ဇ	

0138] Table 19]

表 19

	ベース	溶融	トリアミ	ジン誘導体	樹脂用	- N H2 /ホルム	混 合	成形品	長面性	モールド デポジッ
	樹 脂	混練物	種類	添加量(部)	添加剂	モル比	条件	ブリード	アバタ	ト性
実施例22	НD	-	B — 1	20	X-2	5 ; 1	D - 1	1	0	1
実施例23	ABS	_	B — 1	2 0	X-2	5 : 1	D — 1	1	0	1
実施例24	PPE / HIPS	-	B — 1	2 0	X-2	5:1	D-1	1	0	1
実施例25	PA-66	-	B — 1	2 0	×-2	5 : 1	D-1	1	0	1.
実施例26	PES	-	B 1	2 0	X-2	5 : 1	D-1	1	0	1
実施例27	PC	_	B — 1	2 0	X-2	5 : 1	D-1	1	0	1

0139] Table 20] 表 20

	ベース	溶融	トリア	ジン誘導体	樹脂用	- N H ₂	混 合	成形品	表面性	モールド デポジッ	トリアジン 誘 導 体
	樹脂	混練物	種類	添加量(部)	添加剤	/ホルム モル比	条件	ブリード	アパタ	ト性	分散性
実施例28	POM-C	Y-2	B — 1	0.3	X-2	5 : 1	D-1	0	0	0	.0
実施例29	POM-C	Y-2	B-1	0. 3	X-2	5 : 1	D-1	0	0	0	0
実施例30	POM-C	Y-2	8 – 1	0. 3	X-2	5:1	D-1	0	0	0	0
実施例31	POM-C	Y-2	8-1	0.3	X-2	5:1	D-1	0	0	0	0
実施例32	POM-C	Y-2	B-1	0.3	X-2	5:1	D-1	0	0	0	0
実施例33	POM-C	Y-2	B — 1	0.3	X-2	5 : 1	D — 1	0	0	0	0

[0140]

[Effect of the Invention] The additive for thermoplastics of this invention is mixture with the formaldehyde generating object chosen from at least one sort and paraformaldehyde of the triazine derivative which has at least one or more formaldehyde and the nitrogen—containing functional group which can react in 1 molecule, and formalin aqueous solution. The thermoplastics constituent which was excellent in carrying out melting kneading of this additive for thermoplastics at thermoplastics in fabrication nature and the surface appearance nature of a cast can be obtained.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-67942

(43)公開日 平成10年(1998) 3月10日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C08L 101/00			C08L 10	01/00
C08K 5/07			C08K	5/07
5/3492				5/3492
C08L 59/00			C08L 5	9/00
// C 0 8 G 12/30			C08G 1	2/30
				未請求 請求項の数12 FD (全 22 頁)
(21)出願番号	特願平9-120147		(71)出顧人	000000033
				旭化成工業株式会社
(22)出願日	平成9年(1997)4月2	24日		大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
			(72)発明者	岡 美喜夫
(31)優先権主張番号	特願平8-129280			岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工
(32)優先日	平8 (1996) 4 月26日			業株式会社内
(33)優先権主張国	日本(JP)		(72)発明者	横田 安貞
				岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工
				業株式会社内
			(72)発明者	有安 秀之
				岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工
				業株式会社内
			(74)代理人	弁理士 野崎 銕也
				最終頁に続く

(54) [発明の名称] 熱可塑性樹脂用添加剤とその樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 熱可塑性樹脂組成物の成形加工性と成型品の 表面外観性を改良できる熱可塑性樹脂用添加剤及びその 組成物を提供する。

【解決手段】 1分子中に少なくとも1つ以上のホルムアルデヒドと反応し得る含窒素官能基を有するトリアジン誘導体の少なくとも1種とパラホルムアルデヒド及びホルマリン水溶液から選ばれたホルムアルデヒド発生体との混合物である熱可塑性樹脂用添加剤、及びこの熱可塑性樹脂用添加剤を溶融混練してなる熱可塑性樹脂組成物。

特開平10-67942

[特許請求の範囲]

【請求項1】 1分子中に少なくとも1つ以上のホルムアルデヒドと反応し得る含窒素官能基を有するトリアジン誘導体の少なくとも1種と、パラホルムアルデヒド、ホルマリン水溶液から選ばれたホルムアルデヒド発生体との混合物である熱可塑性樹脂用添加剤。

【請求項2】 ホルムアルデヒドと反応し得る含窒素官能基を有するトリアジン誘導体の少なくとも1種が下記一般式(A)、(B)、(C)、(D)、一般式(A)と(E)からなる化合物及び一般式(C)と(E)から 10なる化合物、一般式(D)と(E)からなる化合物及び一般式(F)、(G)及び(H)で表されるアミノ置換トリアジン類化合物から選ばれた少なくとも1種である請求項1記載の熱可塑性樹脂用添加剤。

一般式(A)

[11]

$$R_1$$
 N
 R_2
 R_3

(式中、R、、R、及びR、は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アリル基、アミノ基又は置換アミノ基を意味し、その少なくとも1つはアミノ基若しくは置換アミノ基である。)

一般式(B)

[(t2]

(式中、R、は炭素数1~10の炭化水素である。 R、、R。、R、及びR、は水素原子、ハロゲン原子、 水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アリル基、アミノ 基又は置換アミノ基を意味し、その少なくとも1つはア ミノ基若しくは置換アミノ基である。)

一般式(C)

[(£3]

(式中、R, は炭素数1~10の炭化水素である。 R₁, R₁, R₁及びR₁は水素原子₁ ハロゲン原子₁ 水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アリル基、アミノ 基又は置換アミノ基を意味し、その少なくとも1つはア ミノ基若しくは置換アミノ基である。)

一般式(D)

[(£4]

(式中、 R_{14} は炭素数 $1\sim10$ の炭化水素。 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 及び R_{29} は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アリル基、アミノ基又は置換アミノ基を意味し、その少なくとも1つはアミノ基若しくは置換アミノ基である。)

20 一般式(E)

【化5】

0 (式中、R1、~R1、は炭素数1~20の脂肪族、脂環族、芳香族炭化水素基、アミノ基を意味し、その少なくとも1つはアミノ基若しくは置換アミノ基である。) 一般式(F)

[1L6]

(式中、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{13} 及び R_{13} は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アリル基、アミノ基又は置換アミノ基を意味し、その少なくとも1つはアミノ基若しくは置換アミノ基である。) 一般式(G)

[化7]

40

(式中、R,,、R,,及びR,,は水素原子、ハロゲン原 子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アリル基、ア ミノ基又は置換アミノ基を意味し、その少なくとも1つ はアミノ基若しくは置換アミノ基である。)

一般式(H)

[(128)

(式中、R,,、R,,は水素原子、ハロゲン原子、水酸 基、アルキル基、アルコキシ基、アリル基、アミノ基又 は置換アミノ基を意味し、その少なくとも1つはアミノ 基若しくは置換アミノ基である。1=1~3の混合物) 【請求項3】 トリアジン誘導体が、グアナミン、メラ ミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミンの少なくと も1種以上である請求項1記載の熱可塑性樹脂用添加 剤。

【請求項4】 トリアジン誘導体とホルムアルデヒド発 生体の混合時間を5分以下で混合して得た請求項1記載 の熱可塑性樹脂用添加剤。

【請求項5】 トリアジン誘導体の含窒素官能基とホル アルデヒド発生体から発生するホルムアルデヒドのモル 比が1:30~30:1である請求項1記載の熱可塑性 40 樹脂用添加剤。

【請求項6】 トリアジン誘導体の含窒素官能基とホル アルデヒド発生体から発生するホルムアルデヒドのモル 比が1:30~30:1である請求項4記載の熱可塑性 樹脂用添加剤。

【請求項7】 熱可塑性樹脂及び請求項4記載の熱可塑 性樹脂用添加剤を含んでなる熱可塑性樹脂組成物であっ て、熱可塑性樹脂100重量物に対して、トリアジン誘 導体の全量がり、005~30重量部となるよう熱可塑 性樹脂用添加剤が含まれており、該トリアジン誘導体と 50 リオキシメチレン共重合体組成物が提案されている。し

ホルムアルデヒド発生体からなる混合物の熱可塑性樹脂 への溶融混練を180秒以下で行って得た熱可塑性樹脂 組成物。

【請求項8】 熱可塑性樹脂用添加剤を、溶融した熱可 塑性樹脂に添加するか、又は固体状の熱可塑性樹脂に添 加し溶融混練して得た請求項7記載の熱可塑性樹脂組成 物。

【請求項9】 該トリアジン誘導体が1 μm以下の平均 粒子径で分散してなる請求項7記載の熱可塑性樹脂組成

【請求項10】 該熱可塑性樹脂がオレフィン系重合 体、ABS樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリア セタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹 脂、ポリエステル樹脂、スチレン系重合体の少なくとも 1種以上である請求項7記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項11】 該熱可塑性樹脂がポリアセタール樹脂 である請求項7記載の熱可塑性樹脂組成物。

熱可塑性樹脂用添加剤のトリアジン誘 【請求項12】 導体の含窒素官能基とホルアルデヒド発生体から発生す 20 るホルムアルデヒドのモル比が1:30~30:1であ る請求項7記載の熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、熱可塑性樹脂成型 品の表面外観性と成形加工性を改良するための熱可塑性 樹脂用添加剤及びその樹脂組成物に関するものである。 この熱可塑性樹脂組成物は、自動車部品、電気及び電子 機器部品、工業部品などに好適な成形材料として提供す るものである。

[0002]

30

【従来の技術】熱可塑性樹脂にトリアジン誘導体を添加 することは公知である。例えばポリアセタール樹脂の耐 熱安定性を付与する目的で特公昭40-21148号公 報に開示されている。しかしながらこの方法では、ポリ アセタール樹脂の短期耐熱安定性を付与することはでき るが、長期の耐熱安定性を改良することはできない。そ の原因は、トリアジン誘導体の分散平均粒子径を本願の 言う0. 2μm以下の均一に分散することが出来ないた めである。一方、難燃性を改良する目的では特公昭55 -35421号公報に開示されている。しかしながらこ の方法では、ポリアセタール樹脂の難燃性を改良するこ とはできるが、トリアジン誘導体の添加量が多いために 成形品表面にブリードし、表面外観性を著しく損ない好 ましくない。

【0003】また、特開平2-80416号公報では、 末端安定化処理を行っていないボリオキシメチレン粗共 重合体とメラミンを170~250℃の温度で加熱、混 練し得られた組成物をポリオキシメチレン共重合体に添 加し、成形加工性、ブリード性、熱安定性を改良したボ

かしながらこの方法では、ホルムアルデヒド発生体に末端安定化していないオキシメチレン粗共重合体を用いているがために、トリアジン誘導体との溶融混練を長時間必要とし、生産性に問題がある。

【0004】特開昭52-33943号公報では、メラ ミン-ホルムアルデヒド重縮合物を0.001~30重 量%を含有してなるポリオキシメチレン成形材料が開示 されている。本発明は、トリアシン誘導体とホルムアル デヒド発生体との混合物を用いるのであって特開昭52 -33943号公報とは実質的に異なるものである。 [0005]また、特開昭57-102943号公報で もボリアセタール樹脂にトリアジン誘導体とホルムアル デヒドとの初期重縮合物を添加し耐熱安定性、耐MD性 を改良することが開示されている。しかしながらこの方 法では、耐熱安定性、耐MD性は改良されるが、成形品 表面に凸凹が発生し、成形品の表面性を著しく損なう。 ポリアミド樹脂では難燃性を付与する目的で、特公昭4 7-1714号公報、特公昭47-41745号公報で それぞれ提案されている。しかしながらこの方法では、 多量のトリアジン誘導体を添加するために、成形品の表 20 面にトリアジン誘導体がブリードし、成形品の表面外観 性を損ない好ましくない。

【0006】ABS樹脂でも同様に難燃性を付与する目的で特開昭61-291643号公報、特開平4-226561号公報でそれぞれ提案されているが、ポリアセタール樹脂、ボリアミド樹脂と同様、成形品の表面にトリアジン誘導体がブリードし好ましくない。ポリフェニレンエーテル樹脂では、特開昭52-41667号公報で提案されている。しかしながらこの方法では、連続成形したときに金型表面にトリアジン誘導体が折出し耐モールドデボジット性に著しく損なう。

【0007】ポリエステル樹脂でも同様に難燃性を付与する目的で特公昭60-33850号公報、特開平3-281652号公報で提案されているが、ポリアセタール樹脂、ポリアミド樹脂と同様、成形品の表面にトリアジン誘導体がブリードし好ましくない。オレフィン系樹脂、スチレン系樹脂も同様に難燃性付与の目的でトリアジン誘導体を添加することが提案されている。

[0008]

【発明が解決しようとする課題】これら公知の方法では、本発明の目的とする成型品の外観性と成形加工性を同時に持ち合わせることができない。即ち、熱可塑性樹脂とトリアジン誘導体は相溶性が乏しいため、熱可塑性樹脂中にトリアジン誘導体を均一分散させることが難しく、トリアジン誘導体を添加した熱可塑性樹脂組成物成型品を長期間放置しておくと、成型品表面にこのトリアジン誘導体がブリードし、成型品の表面外観性を著しく低下する。また、この熱可塑性樹脂組成物を連続成形すると金型表面にトリアジン誘導体が付着(モールドデボジット)し、熱可塑性樹脂組成物成型時の作業環境を著

しく低下する。本発明は、成型品の表面外観性と成形加工性を同時に改良できる熱可塑性樹脂用添加剤、及び熱可塑性樹脂組成物の成形加工性と成型品の表面外観性に優れた熱可塑性樹脂組成物を提供するものである。

[0009]

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の課題 を解決すべく鋭意検討した結果、1分子中に少なくとも 1つ以上のホルムアルデヒドと反応し得る含窒素官能基 を有するトリアジン誘導体の少なくとも1種と パラホ 10 ルムアルデヒドとホルマリン水溶液から選ばれたホルム アルデヒド発生体からなる混合物を熱可塑性樹脂用添加 剤として用い、この熱可塑性樹脂用添加剤を熱可塑性樹 脂に溶融混練することによって、熱可塑性樹脂組成物の 成形加工性と成型品の外観性に優れた熱可塑性樹脂組成 物が得られることを見いだし、本発明を完成させるに至 った。即ち本発明は、1分子中に少なくとも1つ以上の ホルムアルデヒドと反応しうる含窒素官能基を有するト リアジン誘導体の少なくとも1種と、上記ホルムアルデ ヒド発生体からなる混合物である熱可塑性樹脂用添加 剤、及びこの熱可塑性樹脂用添加剤を熱可塑性樹脂に溶 融混合せしめてなる熱可塑性樹脂組成物である。

【0010】本発明について更に詳細に説明する。本発明の熱可塑性樹脂用添加剤とは、トリアジン誘導体粒子とホルムアルデヒド発生体粒子が均一に混合されているもの、若しくはトリアジン誘導体粒子表面にホルムアルデヒド発生体粒子が付着している状態で存在しているもの、またはホルムアルデヒド発生体粒子表面にトリアジン誘導体粒子が付着している状態で存在しているものをいう。この熱可塑性樹脂用添加剤を得る方法は、ホルムアルデヒド発生体が粉体の状態で存在する場合と水溶液の状態で存在する場合とではそれぞれ異なる。

【0011】ホルムアルデヒド発生体が粉体である場合、機械的混合によって得ることができる。この時の混合機はヘンシェル混合機、タンブラー混合機、バンバリーミキサー混合機、ニーダー混合機等である。本発明はこれらの混合機に限定するものではなく、実質的にトリアジン誘導体粒子とホルムアルデヒド発生体粒子が均一に混合されているもの、若しくはトリアジン誘導体粒子表面にホルムアルデヒド発生体粒子が付着している状態で存在しているもの、またはホルムアルデヒド発生体粒子表面にトリアジン誘導体粒子が付着している状態で存在しているものであればよい。

【0012】一方、ホルムアルデヒド発生体が水溶液の 状態で存在する場合は、この水溶液にトリアジン誘導体 を添加し均一に混合することによって得ることもでき る。この混合水溶液をスプレー乾燥等によって水分を除 去することによって熱可塑性樹脂用添加剤が得られる。 この時の混合時間は5分以下、好ましくは3分以下であ る。混合温度は60℃以下、好ましくは50℃以下であ る。またトリアジン誘導体とホルマリン水溶液の混合液

のpHは、弱アルカリ性が好ましい。

【0013】トリアジン誘導体とホルムアルデヒド発生体との混合物からなる熱可塑性樹脂用添加剤の溶融混練方法は、押出し機等の溶融混練機を用いて行われる。具体的には、トリアジン誘導体とホルムアルデヒド発生体をヘンシェル等の混合機で均一に混合させた後、熱可塑性樹脂に添加し押出し機等の溶融混練機で溶融混練し、ペレット化することで得ることができる。この時のスクリュータイプは1軸であっても、2軸であってもよく、実質的に熱可塑性樹脂用添加剤が熱可塑性樹脂中に均一に分散される方法であればよい。この時の溶融混練時間は180秒以下が好ましい。

【0014】トリアジン誘導体とホルムアルデヒド発生体からなる熱可塑性樹脂用添加剤と熱可塑性樹脂との溶融混練時間が180秒よりも長い時間であると、トリアジン誘導体とホルムアルデヒドが反応し高分子量物ができ、この高分子量物が熱可塑性樹脂組成物成形品中に残ると、成形品表面に凹部(アバタ)ができ、成形品表面の外観性を損ない好ましくない。熱可塑性樹脂用添加剤と熱可塑性樹脂との溶融混練温度は130℃~330℃ 20の範囲で、この時に用いる熱可塑性樹脂によって適宜選択すればよい。

【0015】本発明に用いるトリアジン誘導体とは、下記一般式(A)、(B)、(C)、(D)及び一般式(A)と(E)からなる化合物、一般式(C)と(E)からなる化合物、一般式(D)と(E)からなる化合物、一般式(F)、(G)、(H)で表される含窒素官能基を有するトリアジン誘導体である。

一般式(A)

[0016]

[119]

$$R_1$$
 N
 R_2
 R_3

(式中、R、、R、及びR、は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アリル基、ア ミノ基又は置換アミノ基を意味し、その少なくとも1つ 40 はアミノ基若しくは置換アミノ基である。)

一般式(B)

[0017]

[{£10}

(式中、R、は炭素数1~10の炭化水素である。 R、R、R、及びR。は水素原子、ハロゲン原子、 水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アリル基、アミノ 基又は置換アミノ基を意味し、その少なくとも1つはア ミノ基若しくは置換アミノ基である。)

一般式(C)

[0018]

(化11)

(式中、R, は炭素数1~10の炭化水素である。R₁₀、R₁₁、R₁₂及びR₁₃は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アリル基、アミノ基又は置換アミノ基を意味し、その少なくとも1つはアミノ基若しくは置換アミノ基である。)

一般式(D)

[0019]

【化12】

30

(式中、R.は炭素数1~10の炭化水素。R.、 R.、R.、R.、R.、R.、及びR.。は水素原子、ハロゲン 原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アリル基、 アミノ基又は置換アミノ基を意味し、その少なくとも1 つはアミノ基若しくは置換アミノ基である。)

一般式(E)

[0020]

【化13】

10

(式中、 R_1 、 $\sim R_1$ 、は炭素数 $1\sim 20$ の脂肪族、脂環族、芳香族炭化水素基、アミノ基を意味し、その少なく 10 とも 1 つはアミノ基若しくは置換アミノ基である。) 一般式 (F)

[0021]

[(114]

(式中、R₁₁、R₁₁、R₁₁及びR₁,は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アリル基、アミノ基又は置換アミノ基を意味し、その少なくとも1つはアミノ基若しくは置換アミノ基である。) 一般式(G)

[0022]

[11:15]

(式中、R」、R」、及びR」」は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アリル基、アミノ基又は置換アミノ基を意味し、その少なくとも1つはアミノ基若しくは置換アミノ基である。)

一般式(H)

[0023]

[{£16]

(式中、 R_{11} 、 R_{12} は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アリル基、アミノ基又は置換アミノ基を意味し、その少なくとも1つはアミノ基若しくは置換アミノ基である。 $1=1\sim3$ の混合物。)

【0024】上記含窒素官能基を有するトリアジン誘導体を具体的に例示すると、一般式(A)で示されるグアナミン、メラミン、Nーブチルメラミン、N・ロージアリルメラミン、N・Nージフェニルメラミン、N・Nージアリルメラミン、N・Nージフェニルメラミン、N・Nージアリルメラミン、アセトグアナミン、2・4ージアナミン、アセトグアナミン、アメリン、2・4ージアミノー6ーベンジルオキシーsymートリアジン、2・4ージアミノー6ーブトキシーsymートリアジン、2・4ージアミノー6ーシロローsymートリアジン、2・4ージアミノー6ータロローsymートリアジン、2・4ージアミノー6ーメルカプトーsymートリアジン、2・4ージオキシー6ーアミノーsymートリアジン、2・4ージオキシー6ーアミノーsymートリアジン、2・オージオキシー4・6ージアミノーsymートリアジン、

【0025】一般式(B)で示される1、1-ビス-(3、5-ジアミノ-2、4、6-トリアジニル)メタン、1、2-ビス-(3、5-ジアミノ-2、4、6-トリアジニル)エタン【別称(サクシノグアナミン)】、1、3-ビス-(3、5)-ジアミノ-2、4、6-トリアジニル)プロパン、1、4-ビス-(3、5-ジアミノ-2、4、6-トリアジニル)ブタン、

 $\{0026\}$ 一般式(C)で示されるメチレン化メラミン、エチレンジメラミン、一般式(D)で示されるトリグアナミン、一般式(A)と(E)とからなるメラミンシアヌレート、一般式(D)と(E)とからなるトリグアナミンシアヌレート、一般式(D)と(E)とからなるトリグアナミンシアヌレート、一般式(F)で示される R_{11} ~ R_{11} がアミノ基である化合物、一般式(H)で示される R_{11} ~ R_{11} がアミノ基で、1か1~3である化合物等である。

50 【0027】これらのトリアジン誘導体は1種類で用い

11

てもよいし、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。 中でも好ましいトリアジン誘導体は、グアナミン、メラ ミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミンである。中 でもメラミンが特に好ましい。これらのトリアジン誘導 体の分散平均粒子径は、lum以下である。

【0028】ホルムアルデヒド発生体とは、パラホルム アルデヒド、ホルマリン水溶液及びパラホルムアルデヒ ドを水に溶解させたホルムアルデヒド水溶液のうち少な くとも1種であって、不安定末端部分を有するポリアセ タール樹脂の粗重合体は含まない。パラホルムアルデヒ 10 ドとは、下記一般式(1)で表されるホルムアルデヒド の重合体で、実質的に熱によって容易に分解しホルムア ルデヒドを発生するものであればよい。

一般式(1)

[0029]

[(117]

НОСЊО(СЊО) "СЊОН

(式中, m=1~200)

【0030】このパラホルムアルデヒドの製造方法は、 ホルマリン水溶液を真空濃縮した後、粉砕することで得 20 ることができる。ホルマリン水溶液とは、ホルムアルデ ヒドが室温で40重量%以下の濃度の水溶液である。ホ ルムアルデヒド濃度が40重量%以上になると常温で固 化し、トリアジン誘導体との混合が困難となり好ましく ない。また、メタノールが含有されているものも本願の ホルマリン水溶液に含まれる。

【0031】ホルムアルデヒド発生体に末端安定化前の ポリアセタール樹脂の粗共重合体を用いた場合、トリア ジン誘導体のブリードを防止するために長時間の混練時 間を必要とし、一方混練時間が長いためにトリアジン誘 30 導体とホルムアルデヒドとの反応物が高分子量となり。 成形品表面にアバタとなって現れ、熱可塑性樹脂成形品 の表面外観性と成形加工性を改良することができない。 従って、本発明のホルムアルデヒド発生体としては、ポ リアセタール樹脂の粗重合体を使用することができな い。本発明は、熱によって容易に分解しホルムアルデヒ ドを発生させることができるホルムアルデヒド発生体を 用いることで、熱可塑性樹脂成形品の表面外観性と成形 加工性を改良することができる熱可塑性樹脂用添加剤で あるところに特徴がある。

【0032】トリアジン誘導体とホルムアルデヒド発生 体の混合比率は、トリアジン誘導体の含窒素官能基とホ ルムアルデヒド発生体から発生するホルムアルデヒドと のモル比が1:30~30:1の範囲である。この範囲 からはずれた場合、熱可塑性樹脂組成物の成型品表面の 外観性と成形加工性に優れた熱可塑性樹脂組成物を得る ことが出来ない。トリアジン誘導体の含窒素官能基とホ ルムアルデヒドとのモル比が1:30よりも大きい場 台、この熱可塑性樹脂組成物を連続成形するとホルムア ルデヒドが金型表面に付着し成形加工性が著しく低下す 50 る。

る。

【0033】一方、ホルムアルデヒド1モルに対してト リアジン誘導体のモル比が30を越える場合、トリアジ ン誘導体がブリードし、またこの熱可塑性樹脂組成物を 連続成形すると、トリアジン誘導体が金型表面に付着 し、成型品表面性と成形加工性を著しく低下させる。ト リアジン誘導体とホルムアルデヒド発生体からなる熱可 塑性樹脂用添加剤の好ましい混合比率は、トリアジン誘 導体の含窒素官能基とホルムアルデヒドとのモル比が 1:10~10:1、更に好ましくは1:5~5:1の 範囲である。

【0034】トリアジン誘導体とホルムアルデヒド発生 体からなる熱可塑性樹脂用添加剤の添加量は、熱可塑性 樹脂100重量部に対してトリアジン誘導体として0. 005~30重量部である。その添加量が0.005重 量部未満であると、熱可塑性樹脂組成物の耐熱性が不十 分である。特にポリアセタール樹脂で顕著に表れる。一 方、30重量部を越える量を添加した場合は成型品表面 にトリアジン誘導体がブリードし、熱可塑性樹脂組成物 の成型品表面の外観不良の問題を招く。好ましくは0. 05~20重量部、更に好ましくは0.1~10重量部

【0035】本発明で言う熱可塑性樹脂とは、オレフィ ン系重合体、ABS樹脂、ポリフェニレンエーテル、ポ リアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド 樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン系重合体などの射出 成形可能な樹脂である。これらの熱可塑性樹脂は少なく とも1種以上である。中でも特にポリアセタール樹脂に 好適に用いることができる。ポリオレフィン系重合体と は、高圧ポリエチレン樹脂、低圧ポリエチレン樹脂、ま たはポリプロピレン樹脂である。

【0036】ABS樹脂とは、アクリロニトリル、ブタ ジエン、スチレンを主成分とする共重合樹脂及びそれら のポリマーブレンド体で、スチレン-アクリロニトリル 共重合体とアクリロニトリループタジエン共重合体ゴム とのブレンド型、及びブタジエンゴムラテックスまたは スチレンーブタジエンゴムラテックスの共存下にスチレ ンとアクリロニトリルをグラフト共重合して得られるグ ラフト型がある。このようなABS樹脂は、更に耐熱

40 性、流動性などの改良のため、スチレンを $\alpha-$ メチルス チレンに置き換えたり、共重合成分にスチレン及びアク リロニトリルと共重合可能なモノマー、例えばメチルメ タクリレート、N-フェニルマレイミドを導入したもの を言う。ポリカーボネートなどの他の樹脂成分をプレン ドしたものでもよい。

【0037】ポリフェニレンエーテル樹脂とは、下記一 般式(亅)で表されるポリフェニレンエーテル、ポリフ ェニレンエーテルとポリスチレン樹脂との組成物及びボ リフェニレンエーテルとポリアミド樹脂との組成物であ

特開平10-67942

一般式(J) [0038]

[[18]

13

(式中、R,。及びR,,はそれぞれ炭素数1~4のアルキ ル基またはハロゲン原子を表す。kは重合度を示す整数 である。)

【0039】この一般式(J)で表される具体例として は、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エ ーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1、4-フェ ニレン) エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン) エーテル、ポリ (2-エチルー6-n-プ ロビルー1、4ーフェニレン) エーテル、ポリ(2、6) -ジ-n-プロピル-1, 4-フェニレン) エーテル、 ポリ(2-メチル-6-n-ブチル-1, 4-フェニレ 20 ン) エーテル、ポリ(2-エチル-6-イソプロピルー 1, 4-フェニレン) エーテル、ポリ(2-メチル-6 -クロル-1、4-フェニレン) エーテル、ポリ(2-メチルー6-ヒドロキシエチルー1, 4-フェニレン) エーテル、ポリ(2-メチル-6-クロロエチル-1、 4-フェニレン) エーテル等である。

3. 6-トリメチルフェノールとの共重合体も本発明の ポリフェニレンエーテル樹脂に含まれる。このポリフェ ニレンエーテル樹脂は、R,, R,, に低分子量のアミン やポリスチレンが結合していてもよく、またポリフェニ レンエーテル樹脂の主鎖の一部にジフェノキノン等が結 合しているものも含まれる。

【0041】ポリフェニレンエーテル樹脂に混合して用 いられるスチレン系重合体としては、ポリスチレン、ま たはスチレンと他のビニル化合物の少なくとも1種との 共重合体、及びそれらのゴム変性重合体を含むものであ る。スチレンと他のビニル化合物の少なくとも1種との 共重合体としては、スチレン-アクリロニトリル共重合 体、スチレンーメタクリル酸メチル共重合体、スチレン 40 - α-メチルスチレン共重合体、スチレン-無水マレイ ン酸共重合体である。

[0042]

【〇〇43】また、ゴム変成スチレンーアクリロニトリ ル共重合体、ゴム変成スチレン-無水マレイン酸共重合 体である。中でも好ましくはポリスチレン(PS)、ゴ ム変成ポリスチレン(HIPS)である。また、ポリフ ェニレンエーテル樹脂と混合して用いうるポリアミド樹 脂としては、ナイロン-4、ナイロン-6、ナイロン-

-6,10である。ポリフェニレンエーテル樹脂とのブ レンド比率は特に限定するものではないが、ポリフェニ レンエーテル樹脂が95~10重量%でスチレン系重台 体、ポリアミド樹脂が5~90軍量%の範囲で適宜選択 すればよい。

【0044】ポリカーボネート樹脂とは、芳香族2価の フェノール、分子内に2個の水酸基を有する脂環式炭化 水素若しくは脂肪族炭化水素またはこれらの混合物とホ スゲン、ジフェニルカーボネートとの反応によって得ら 10 れる物である。芳香族2価のフェノールとしては、例え ば2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロバン、 2、2-ビス(4-ヒドロキシ-3、5-ジブロモフェ ニル)プロパン、2、2-ビス(4-ヒドロキシフェニ ル) ブタン、2、2ービス(3ープロロー4ーヒドロキ フェニル)プロパン、2、2-ビス(4-ヒドロキシー 3, 5-ジメチル) プロパン、4, 4'-ジヒドロキシ ジフェニルエーテル、4、4'-ジヒドロキシジフェニ ルスルホン、4、4'-ジヒドロキシジフェニルスルフ ァイドである。

【0045】分子内に2個の水酸基を有する脂環式炭化 水素としては、例えば2、2-ビス(4-ヒドロキシシ クロヘキシル)プロパン、2、2-ビス(4-ヒドロキ シー3,5-ジプロモシクロヘキシル)プロバン、2、 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルシクロペ キシル)プロバン、2,2-ビス(4-ヒドロキシシク ロヘキシル) ブタン、4,4'-ジヒドロキシジシクロ ヘキシルエーテル、4、4'ージヒドロキシジシクロへ キシルスルホン、4、4'-ジヒドロキシジシクロヘキ シルスルファイドである。分子内に2個の水酸基を有す る脂肪族炭化水素としては、例えば1,3-プロバンジ オール、1、4 - ブタンジオール、1、6 - ヘキサンジ オールである。これらの化合物とホスゲン又はジフェニ ルカーボネートとの反応によって得ることができる。

【0046】ポリアミド樹脂とは、アミド結合を有する ポリマーであり、有機ジアミンと有機ジカルボン酸から の重縮合、アミノカプロン酸の重縮合、ラクタムの開環 重合等で得られる。有機ジアミンの具体例としては、テ トラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、メタ キシリレンジアミン等が挙げられる。有機ジカルボン酸 としては、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テ レフタル酸、イソフタル酸等が挙げられる。アミノカブ ロン酸としては、ε-カプロン酸及び11-アミノウン デカン酸、ラクタムとしては、ε-カプロラクタム、ω - ラウロラクタム等が挙げられる、

【0047】ポリアミド樹脂はこれらの共重合体であっ てもよいし、ポリマーブレンドであってもよい。具体的 には、ナイロン-4、ナイロン-6、ナイロン-6、 6、ナイロン-4、6、ナイロン-12、ナイロン-6, 10、6、6-ナイロンと6-ナイロンの共重合 6, 6, ナイロン-4, 6, ナイロン-12, ナイロン 50 体, 6, 10-ナイロンと6-ナイロンの共重合体等で

(8)

ある。

【 0 0 4 8 】 ボリエステル樹脂とは、ジカルボン酸とジオールを主成分とする縮合重合によって得られる。ジカルボン酸としては、アゼライン酸、セバシン酸、アジピン酸、ドデカンジカルボン酸などの炭素数 2 ~ 2 0 の脂肪族ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルー4、4'ージカルボン酸、ジフェニルエタンー4、4'ージカルボン酸を含む芳香族ジカルボン酸またはシクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸の単独若10しくはこの混合物である。

15

【0049】ジオール成分としては、炭素数2~20の脂肪族グリコール、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4ーブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5ーペンタンジオール、1,6ーペキサンジオール、デカメチレングリコール、シクロヘキサンジメタール、及び分子量400~6000長鎖グリコールである。上記ジカルボン酸とジオール成分からなるボリエステル樹脂の代表例としては、ボリエチレンテレフタレートである。

【0050】スチレン系樹脂とは、ボリスチレン又はスチレンと他のビニル化合物の少なくとも1種との共重合体、及びそれらのゴム変性重合体を含むものである。スチレンと他のビニル化合物の少なくとも1種との共重合体の具体例としては、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンーメタクリル酸メチル共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体が挙げられる。また、ゴム変性重合体としては、ゴム変性ボリスチレン(HIPS)、ゴム変性スチレンー無水マレイン酸共重合体等がある。

【0051】ポリアセタール樹脂とは、例えばホルムア ルデヒド単量体、またはその3量体(トリオキサン)も しくは4量体(テトラオキサン)等の環状オリゴマーを 原料として製造された、実質的にオキシメチレン単位か らなるオキシメチレンホモポリマー及び上記原料と立体 障害性ヒンダードフェノール系酸化防止剤 10~50 ①ppm添加されたエチレンオキシド、プロピレンオキ シド、エピクロルヒドリン、1、3ージオキソラン、 1, 4-ブタンジオール、グリコールのホルマール、ジ グリコールのホルマール等の環状ホルマールとから製造 40 された炭素数2~8のオキシアルキレン単位を0.1~ 20重量%含有するオキシメチレンコポリマーである。 【0052】また、分子鎖の分岐されたオキシメチレン コポリマー及びオキシメチレンの繰り返し単位を50重 量%以上含む異種ポリマー単位を50重量%未満含むオ キシメチレンブロックコポリマーも包含する。ポリアセ タール樹脂の製造方法は、ホモポリマーとコポリマーで

は異なるが、本願発明は何等制限するものではない。 【0053】本発明の熱可塑性樹脂組成物には更に酸化 防止剤、ポリアミド、塩基性物質、耐候(光)安定剤、 離型剤の少なくとも1種を添加してもよい。酸化防止剤としては、n-オクタデシル-3-(3'5'-ジーt-ブテル-4'-ヒドロキシフェニル)-ブロビオネート、n-オクタデシル-3-(3'-メチル-5'-t-ブテル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロビオネート、n-テトラデシル-3-(3'5'-ジーt-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、1、6-ヘキサンジオールービス-(3-(3,5-ジーt-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート)、

【0054】1、4-ブタンジオールービス-(3-(3-(3-5-ジーt-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート)、トリエチレングリコールービス-(3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート)、テトラキス-(メチレン-3-(3-(3-ジーt-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートメタン、3、9ービス(2-(3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシー5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1、1-ジメ20 チルエチル)2、4、8、10-テトラオキサスピロ(5、5)ウンデカン、N、N'ービス-3-(3-5-ジーt-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プリピオニルヘキサメチレンジアミン、

【0055】N、N、ーテトラメチレンビス-3-(3・メチル-5・-tーブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオニルジアミン、N、N、ービス-(3-(3.5-ジーtーブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオニル)ヒドラジン、NーサリチロイルーN、ーサリチリデンヒドラジン、3-(Nーサリチロイル)アミノー1、2、4-トリアゾール、N、N・ービス(2-(3-(3.5-ジーブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)エチル)オキシアミド等がある。これらの酸化防止剤は1種類で用いても良いし、2種類以上を組み合わせて用いても良く何等制限するものではない。

【0056】ポリアミドとしては、ナイロン4.6.ナイロン6.ナイロン6.6.ナイロン6.10.ナイロン6.12、ナイロン12等及びこれらの共重合体、例えば、ナイロン6/6.6/6.10、ナイロン6/6.12等が挙げられる。また、アクリルアミド及びその誘導体と他のビニルモノマーとを金属アルコラートの存在下で重合して得られるポリーβーアラニン共重合体が挙げられる。これらのポリアミドは1種で用いても良いし、2種以上を組み合わせて用いても良く何等制限するものではない。

【0057】塩基性物質としては、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の水酸化物、塩化物、無機酸塩、カルボン酸塩の1種以上である。具体的には、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化バリウム、炭酸カ50 ルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、塩化カル

シウム、塩化マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ラウリン酸カルシウム、ラウリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛、ベヘン酸カルシウム、ベヘン酸マグネシウム等である。これらの塩基性物質は1種で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。何等制限するものではない。

【0059】一方、シュウ酸アニリド系紫外線吸収剤としては、例えば、2-エトキシ-2・-エチルオキザリックアシッドビスアニリド、2-エトキシ-5-t-ブチル-2・-エチルオキザリックアシッドビスアニリド、2-エトキシ-3・-ドデシルオキザリックアシッドビスアニリド等が挙げられる。これらの紫外線吸収剤はそれぞれ単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせて用いても良い。

【0060】ヒンダードアミン系光安定剤としては、4 でもってセトキシー2、2、6、6ーテトラメチルピペリジ 30 い。 ン、4ーステアロイルオキシー2、2、6、6ーテトラメチルピペリジン、4ーアクリロイルオキシー2、2、6、6ーテトラメチルピペリジン4ーベンゾイルオキシー2、2、6、6ーテトラメチルピペリジン、4ーメトキシー2、2、6、6ーテトラメチルピペリジン、4ーメトキシー2、2、6、6ーテトラメチルピペリジン、4ーステアリルオキシー2、2、6、6ーテトラメチルピペリジン、4ーベン するジルオキシー2、2、6、6ーテトラメチルピペリジ 40 エチジルオキシー2、2、6、6ーテトラメチルピペリジ 40 エチン・

 $[0\ 0\ 6\ 1]$ 4-7ェノキシ-2、2、6、6-++ラメチルビベリジン、4-(xチルピベリジン、4-(xチルピベリジン、4-(yクロヘキシルカルバモイルオキシ)-2、2、6、6-++ラメチルピベリジン、4-(y7・++シ)-2、2、6、6-++ウメチルピベリジン、4-(y7・++シ)-2、2、6、6-++ウメチルピベリジン、ビス(2、2、6、6-++ウメチル-4-++ピベリジン)-カーボネート、ビス(2、2、6、6-++ウメチル-4-++ピベリジル)-オキサレート、ビス(2、

2、6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) - マロネート、ビス (2、2、6、6-テトラメチル-4-ピペリジル) - セバケート、ビス (2、2、6、6-テトラメチル-4-ピペリジル) - アジペート、

【0063】1-(2-(3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)エ
20 チル)-4-(3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸と1,2,2,6,6-ペンタメチルー4ーピペリジノールとβ,β,β',β',-テトラメチルー3,9-(2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン)ジエタノールとの縮合物等が挙げられる。上記ヒンダードアミン系光安定剤はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また紫外線吸収剤と組み合わせて用いてもよい。また紫外線吸収剤と組み合わせて用いてもよ

【0064】離型剤としては、脂肪酸エステル、ポリア ルキレングリコール、アミド基を有する脂肪族化合物か ら遺ばれる1種以上である。脂肪酸エステルとしては、 多価アルコールと脂肪酸からなる脂肪酸エステル化合物 で、好ましくは10以上の炭素原子を含有する少なくと も1種の飽和または不飽和脂肪酸と2~6個の炭素原子 を含有する多価アルコールから誘導されたものである。 【0065】脂肪酸エステル化合物を調整するのに使用 する多価アルコールとしては、エチレングリコール、ジ 40 エチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピ レングリコールジプロピレングリコール、ブタンジオー ル、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、グリセリ ン、ジグリセリン、トリグリセリン、トレイトール、エ リスリトール、ペンタエリスリトール。アラビトール。 リビトール、キシリトール、ソルバイト、ソルビタン、 ソルビトール、マンニトールの中から選ばれた1種以上 である。

【0066】又脂肪酸としては、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、12 50 -ヒドロキシステアリン酸、アラギン酸、ベヘニン酸、

19 リグノセリン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン 酸、セロブラスチン酸が挙げられる。不飽和脂肪族カル ボン酸は、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン 酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、ソルビン 酸リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、プロピオー ル酸、ステアロール酸及びかかる成分を含有してなる天 然に存在する脂肪酸またはこれらの混合物等が挙げられ る。これらの脂肪酸はヒドロキシ基で置換されていても よい。

【0067】上記脂肪酸エステル化合物の内、好ましく 10 はパルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、モンタン酸 から選ばれた脂肪酸とグリセリン、ペンタエリスリトー ル、ソルビタン、ソルビトールから選ばれた多価アルコ ールとから誘導された脂肪酸エステルである。これらの 脂肪酸エステル化合物の水酸基は有っても良いし、無く ても良い。何等制限するものではない。例えば、モノエ ステルであってもジェステル、トリエステルで有っても 良い。またほう酸等で水酸基が封鎖されていても良い。 【0068】好ましい脂肪酸エステル化合物を例示する と、グリセリンモノバルミテート、グリセリンジバルミ テート、グリセリントリパルミテート、グリセリンモノ ステアレート、グリセリンジステアレート、グリセリン トリステアレート、グリセリンモノベヘネート、グリセ リンジベヘネート、グリセリントリベヘネート、グリセ リンモノモンタネート、グリセリンジモンタネート、グ リセリントリモンタネート、ペンタエリスリトールモノ バルミテート、ペンタエリスリトールジバルミテート、 ベンタエリスリトールトリパルミテート、ベンタエリス リトールテトラバルミテート、ペンタエリスリトールモ ノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレー ト、ベンタエリスリトールトリステアレート、ベンタエ リスリトールテトラステアレート、

【0069】ペンタエリスリトールモノベヘネート、ペ ンタエリスリトールジベヘネート、ペンタエリスリトー ルトリベヘネート、ペンタエリスリトールテトラベヘネ ート、ペンタエリスリトールモノモンタネート、ペンタ エリスリトールジモンタネート、ペンタエリスリトール トリモンタネート、ペンタエリスリトールテトラモンタ ネート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンジパ ルミテート、ソルビタントリパルミテート、ソルビタン 40 モノステアレート、ソルビタンジステアレート、ソルビ タントリステアレート、ソルビタンモノベヘネート、ソ ルビタンジベヘネート、ソルビタントリベヘネート、ソ ルビタンモノモンタネート、ソルビタンジモンタネー ト、ソルピタントリモンタネート、

【0070】ソルビトールモノパルミテート、ソルビト ールジパルミテート、ソルビトールトリパルミテート、 ソルビトールモノステアレート、ソルビトールジステア レート、ソルビトールトリステアレート、ソルビトール

ールトリベヘネートソルビトールモノモンタネート ソ ルビトールジモンタネート、ソルビトールトリモンタネ ートである。また、ほう酸等で水酸基を封鎖した脂肪族 エステル化合物としてグリセリンモノ脂肪酸エステルの ほう酸エステル (特開昭49-60762号) がある。 これらの脂肪酸エステル化合物はそれぞれ単独で用いて も良いし、2種以上の混合物であっても良い。ポリアル キレングリコールとしては、一般式(K)

[0071]

【化19】

【化20】

(式中、R,,は水素、炭素数1~6のアルキル基、置換 アルキル基、アリル基、置換アリル基より選ばれ、それ ぞれ同一であっても、異なっていてもよい。 x=2~ 20 6、y=50~20000) で表されるポリアルキレン グリコールである。

【0072】具体的には、例えばエチレンオキシド、プ ロピレンオキシド、ブチレンオキシド、エピクロルヒド リン、スチレンオキシド、オキセタン、3、3-ビス・ (クロロメチル) オキセタン、テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフラン、オキセバン等である。こ れらのアルキレンオキシドの重付加モル数は、50~2 0000の範囲である。これらのポリアルキレングリコ ールは、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を併 用して用いてもよい。何等制限するものではない。アミ ド基を有する脂肪族化合物としては、一般式(L) [0073]

R₄₀-C -NH -R₃₉-N-C-R₄₁

(式中、R₁₀、R₁₁は炭素数1~30のアルキル基、R ,,は炭素数1~30のアルキレン基を表す)で表される 脂肪族化合物である。

【0074】具体的には、例えばエチレンビスステアリ ルアミド、エチレンピスラウリルアミド、エチレンピス オレイルアミド、エチレンビスエルカ酸アミド等であ る。これらのアミド基を有する脂肪族化合物は、それぞ れ単独で用いてもよいし、2種以上を併用して用いても よい。上記添加剤の添加量は熱可塑性樹脂がポリアセタ ール樹脂の場合、ポリアセタール樹脂100重量部に対 して0.1~5.0重量部である。

【0075】また、繊維状、粒状の充填材及び顔料も添 加できる。例えば充填材としては繊維状、粒状の無機 モノベヘネート、ソルビトールジベヘネート、ソルビト 50 物、有機物、具体的にはガラス繊維、セラミック繊維、

22

炭素繊維、ステンレス繊維、ボロン繊維、ケブラー繊 継、炭化ケイ素繊維などの繊維状の充填剤であり、ウオ ラストナイト、マイカ、アスベスト、タルク、アルミ ナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、 炭酸マグネシウム、ガラスピーズ、窒化ホウ素、炭化ケ イ素などの粒状充填材である。また、顔料としてはカー ボンブラック、アセチレンブラック等の顔料である。と れらの充填材、顔料はは1種以上用いてもよいし、また 2種以上を組み合わせて用いてもよく、何等制限する物 ではない。

【0076】これらの添加剤、充填材、顔料の添加形態 は、本願の熱可塑性樹脂用添加剤と熱可塑性樹脂を溶融 混練したあと添加するか、もしくは同時に溶融混練する か、いずれの方法でもよい。溶融混練する方法としては 一般には押し出し機を用いる。この時の押し出し機温度* *は、130~330℃の範囲で、熱可塑性樹脂が押し出 し加工可能な温度で適宜選択すればよい。押し出し機の スクリュータイプは1軸でも、また2軸であっても構わ ない。

[0077]

【発明の実施の形態】以下に実施例をもって更に詳細に 本発明を説明する。尚、実施例中の%及び部は重量基準 である。

A) 熱可塑性樹脂

10 実施例で用いた熱可塑性樹脂を表しに示した。尚、本発 明で言う熱可塑性樹脂は実施例で示した熱可塑性樹脂に 限定するものではない。

[0078]

【表1】

记号	內 容			
но	MI値(190℃/10分)=20のポリエチレン樹脂			
ABS	スチレン-アクリロニトリル共黄合体とアクリロニトリルーブタジエン共重合 ゴムとのプレンド物			
PPE /HIPS	2. 6 - ジメチルー1, 4 - フェニレンエーテル 45 重量部 とポリプタジエンを9 軍量%含有したゴム変性ポリスチレン 55 重量部 からなるポリフェニレンエーテル供施			
РОМ-С	トリオキサンと1, 3ージオキソランを共重合し、ポリマーの末端 安定化し、熱的に安定なポリアセタールコポリマー			
PA-66	アジピン酸とヘキサメチレンジアミンとの重縮合によって得られた 6, 6-ナイロン			
PES	テレフタル酸とポリエチレングリコールとの重縮合によって得られた ポリエステル樹脂			
PC	ビスフェノールAとホスゲンとの反応によって得られたポリカーボネート樹脂			

【0079】B)トリアジン誘導体 下記表2に示した。 [0080] 【表2】

表

記号 名称 粒径(μm) B - 1 メラミン 4. 5 B - 2 メラミン 8. 7 8-3 グアナミン 4. 2 B - 4 ベンゾグアナミン 4. 3 B - 5アセトグアナミン 3. 4

【0081】C) ホルムアルデヒド発生体 下記表3に示した [0082] 【表3】

40



特開平10-67942

24

23

表 3			
記육	名称		
C-1	パラホルムアルデヒド		
C - 2	ホルマリン水溶液 ホルムアルデヒド濃度 0.5 重量%		
C - 3	ホルマリン水溶液 ホルムアルデヒド濃度 0.9重量%		
C-4	ホルマリン水溶液 ホルムアルデヒド濃度 2.8重量%		
C-5	ホルマリン水溶液 ホルムアルデヒド温度 30重量%		

【0083】D)トリアジン誘導体とホルムアルデヒド

*下記表4、5に示した。

発生体の混合条件と混合物

[0084]

①ホルムアルデヒド発生体が粉体の場合

* 【表4】

4

記号	混合条件
D-1	ヘンシェル混合機の撹拌翼の回転数を460回転とし、トリアジン誘導体とホルムアルデヒド発生体を添加してから100秒間連続混合した。この時のヘンシェル混合機内部の温度を40℃に保った。
D - 2	50℃の ホルマリン水溶液にトリアジン誘導体を添加し、3分間攪拌した 後に室温まで降温し、スプレー乾燥によって水分を除去し、トリアジン誘導体とホルムアルデヒドとの混合物を得た。pHは水酸化ナトリウム水溶液でpH=8に保った。
D - 3	接痒時間を30分にした以外はD-2の混合条件と同じにした。

[0085]

※ ※【表5】

表 :

記목	熱可塑性樹脂用添加劑
X — 1	メラミン (B-1) を700g、パラホルム (C-1) 50gを5リットルの 小型へンシェルに投入し、混合条件 (D-1) で均一混合した
X 2	パラホルム(C-1) 100gにした以外は上記(X-1)と同じ条件にて 混合した
x – 3	パラホルム(C - 1) 200gにした以外は上記(X - 1) と同じ条件にて 混合した
X – 4	メラミン($B-2$)を用いた以外は上記($X-2$)と同じ条件にて均一混合 した

[0086] ②ホルムアルデヒド発生体が水溶液の場合

[0087]

表4及び6に示した。

【表6】

丧 6

記号	AX 0 熱可塑性樹脂用添加剤
X - 5	ホルマリン水溶液 (C-5) 1 kgにメラミン (B-1) 1 5 gを添加し 連合条件 (D-2) にてメラミンとホルムアルデヒドの連合物を得た
x - 5	ホルマリン水溶液(C-2)100gにメラミン(B-1)20gを添加し 混合条件(D-2)にてメラミンとホルムアルデヒドの混合物を得た
X - 7	ホルマリン水溶液(C - 5) 1 0 0 g にメラミン(B - 1) 4. 2 g を添加 し、混合条件(D - 2)にてメラミンとホルムアルデヒドの混合物を得た
x – 8	ホルマリン水溶液(C -3) $100g$ にメラミン(B -1) $12.6g$ を添加し、混合条件(D -2)にてメラミンとホルムアルデヒドの混合物を得た
x - 9	ホルマリン水溶液(C - 5) 1 0 0 g にメラミン(B - 1) 8. 4 g を添加し、混合条件(D - 2) にてメラミンとホルムアルデヒドの混合物を得た
x-10	ホルマリン水溶液(C - 4) 1 0 0 g にメラミン(B - 1) ! 9 g を添加し、混合条件(D - 2)にてメラミンとホルムアルデヒドの混合物を得た
x-11	ホルマリン水溶液(C - 5) 1 0 0 g にメラミン(B - 1) 8. 4 g を添加 し、混合条件(D - 3)にてメラミンとホルムアルデヒドの混合物を得た
X - 1 2	ホルマリン水溶液(C - 4) 1 0 0 g にグアナミン(B - 3) 2 5 g を添加 し、混合条件(D - 2)にて混合物を得た
X-13	ホルマリン水溶液(C − 4) 1 0 0 g にベンゾグアナミン(B −4) 4 2 g モ添加し、混合条件(D − 2)にて混合物を得た
X-14	ホルマリン水溶液(C - 4) 1 0 0 g にアセトグアナミン(B - 5) 2 8 g を添加し、混合条件(D - 2)にて混合物を得た

【0088】E. 熱可塑性樹脂と熱可塑性樹脂用添加剤

*下記表7に示した。

の溶融混練条件

[0089]

⊕ホルムアルデヒド発生体が粉体の場合

* 【表7】

表

	双 (
记号	熱可塑性樹脂と熱可塑性樹脂用添加剤の溶融混織物及びその条件			
Y — 1	熱可塑性樹脂(POM-C)100重量部に勢可塑性樹脂用添加剤(X-1)8.0重量部を添加し、2軸押し出し機を用いて溶融 混練した。この時のシリンダー温度は190℃、溶融混練時間(押出し機内滞留時間)は120秒になるように吐出量で調整した。			
Y - 2	熱可塑性樹脂用添加剤 (X-2) を用いた以外は上記 (Y-1) と同じ条件で溶融連練した。			
Y - 3	熱可塑性樹脂用添加剤(X-3)を用いた以外は上記(Y-1)と同じ条件で溶酸混練した。			
Y - 4	溶融混練時間(押出し機内滞留時間)が30秒になるように吐出量で調整した以外は、上記(Y-2)と同じ方法によって溶融混練した。			
Y — 5	溶融混練時間(押出し機内滞留時間)が180秒になるように吐出量で調整した以外は、上記(Y-2)と同じ方法によって溶融混練した。			
Y — 6	溶融運練時間(押出し機内滞留時間)が300秒になるように吐出量で調整した以外は、上記(Y - 2)と同じ方法によって溶融運 練した。			
Y - 7	熱可塑性樹脂用添加剤(X - 4)を用いた以外は上記(Y - 1)と同じ方法によって溶融混錬した。			

[0090] **②**ホルムアルデヒド発生体が水溶液の場合 下記表8に示した。

[0091]

【表8】

2 壁道部添加した以外は上記(Y-8)と同じ条件で洛樹混様した。 0 蓮量部添加した以外は上記(Y-8)と同じ条件で沿路選集した。

> ω .

恭可**姓氏生居用券与效(X-12)**

8

然可塑性樹脂用類加剤 (X-10)

7. 7 重量的添加した以外は上記 (Y-8) と同じ条件で溶融環接した。

9 選集的添加した以外は上記(Y - 8)と同じ条件で洛路環様した。

林可盤住棋間用漆加剤(X-14)

松可塑性供服用烙加剂(X-13)

28

* 【0092】F. 成型品の外観性評価基準 (1)成形条件

成型機: 住友重機械工業 (株) 製 ネスタール射出成型機 75トン

金型サイズ:流動方向*直角方向*厚み

74*52*3mm平板

その他の条件は下記表9に示した。

【0093】 【表9】

10

表 9

樹脂	シリンダー温度 (℃)	金型温度 (で)
нр	210	4 0
ABS	220	7 0
PPE/HIPS	290	80
POM-C	200	7 0
PA-66	280	80
PES	280	60
PC	. 300	. 90

20

【0094】(2) ブリード性

上記成形条件にて成形した後、23℃で50%R・H湿度の恒温室に放置し、成型品表面のブリード性を下記表10の基準に従って評価した。

30 【0095】 【表10】

* 10

数值	ブリードの程度	
0	恒温室に1ヶ月間放躍した成型品を手で触っても全く付署しない。	
1	恒温室に1ヶ月間放置した成型品を手で触ると僅かに付着した。	
2	恒温室に3週間放産した成型品を手で触ると値かに付着した。 2週間放置では付着しない	
3	恒温室に2週間放置した成型品を手で触ると値かに付着した。 1週間放置では付着しない	
4	恒温室に1週間放産した成型品を手で触ると白く付着した。 2日間放産では付着しない	

【0096】(3)成形表面の凹部(アバタ)有無 上記成形条件にて成形した成型品表面を実体顕微鏡で観察し、表11の基準に従ってアバタの程度を評価した。 比較サンブルとして、添加剤無添加の成型品を用いた。 本評価はポリアセタール樹脂についてのみ行った。

[0097]

【表11】

表 8 終可望性は順と熱可望性は指揮所加別の洛魁地及びその混製条件

딾

為可效性制度(POM-C)100項電船に熱可塑性樹脂用凝加剤(X-6)7. 4 証異部添加し、2 輪押し出し機を用いて溶設 資稼した。この時のシリンダー温度は190℃、溶融環模時間(排出し機内滞留時間)は120秒になるように吐出量で簡整した。

熱可塑性部脂用添加剤(X-8) 7. 7 重量節添加した以外は上記(Y-8)と同じ条件で溶酸混錬した。

50

29 表 ! 1

数值	アバタの程度		
0	成型品表面に凹部が全く観察されない		
1	成型品表面に最大径0.05~0.1 mm の大きさで凹部が観察された		
2	成型品表面に最大径0.1~0.2mm の大きさで凹部が観察された		
3	成型品表面に最大径0.3~0.5mm の大きさで凹部が観察された		
4	成型品表面に 0.5 mm以上の大きさで門部が観察された		

*【0098】G. 成形加工性(モールドデボジット性) 押し出し機でベレット化した熱可塑性樹脂組成物を80 ℃で3時間乾燥させた後、下記表12記載の条件で連続 成形した。その後、金型面の状態を肉眼で観察し、表1 3記載の基準に従って評価した。本評価はポリアセター ル樹脂についてのみ行った。

①成形条件

成型機:東洋機械金属(株)製

Ti-30G射出成型機 30トン

10 金型サイズ:成型品形状 2 m m 厚平板 その他の成形条件は下記表 1 2 に示した。

[0099]

* 【表12】

皮 12

12 2				
樹脂	シリンダー温度 (℃)	金型温度 (で)	成形サイクル(秒)	
			射出時間	冷却時間
POM-C	200	3 0	1 5	2 0

【0100】②モールドデポジット性評価基準

% [0101]

評価基準を表13に示した。

※ 【表13】

表 13

数值	モールドデポジットの程度
0	10000ショット成形しても金型表面の汚れが確認できなかった。
1	5000ショット成形すると金型表面にうっすらと付着して いるのが認められた
2	1000ショット成形すると金型表面にうっすらと付着しているのが認められた
3	500ショット成形すると金型表面にうっすらと付着して いるのが認められた
4	100ショット成形すると金型表面にうっすらと付着して いるのが認められた

【0102】H. 熱可塑性樹脂中のトリアジン誘導体の分散性

押し出し機でベレット化した熱可塑性樹脂組成物を80 でで5時間乾燥させた後、ウルトラミクロトームで80 nmの超薄切片を切り出し、以下の装置で熱可塑性樹脂 40 組成物中のトリアジン誘導体の分散性を観察し、下記表 14に示した基準に従って評価した。

[0103]

【表14】

表 14

数值	ペレット中のトリアジン誘導体粒子の分散径		
0	最大でも0.2 μm以下の分散粒子径		
1	分散粒子径が0. 2~0. 5 μmの範囲		
2	分散粒子径が0.5~1.0μmの範囲		
3	1. 0 μ m以上の分散粒子径		

【0104】装置:日本電子製 透過型電子顕微鏡

型番 JEM-100SX

倍率 10000倍

【0105】 [. その他に使用した添加剤

O酸化防止剂

50 a-1:トリエチレングリコール-ビス-(3-(3-



31 t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プ ロピオネート)

②ボリアミド

b-1:ナイロン6, 6粉砕品

粒径≤40μm

③塩基性物質

c-1:ステアリン酸カルシウム [0106] ②耐候(光)安定剤

 $d-1:2-(2-ヒドロキシー3,5-ビス(\alpha,\alpha)$ -ジメチルベンジル)フェニル)-2H-ベンゾトリア 10

d-2: ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピ ペリジン) セバケート

d-3:1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸と 1. 2. 2. 6. 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジノー ルとβ、β、β′、β′ーテトラメチルー3、9ー (2.4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウ

ンデカン)ジエタノールとの縮合物

【0107】5分離型剤

e-1:グリセリンモノステアレート

e-2:ポリエチレングリコール (分子量6000)

e-3:エチレンビスステアリルアミド

[0108]

【実施例】

実施例1

表7に示した熱可塑性樹脂と熱可塑性樹脂用添加剤との 溶融混練物(Y-1)を熱可塑性樹脂(POM-C)に 添加した。熱可塑性樹脂と熱可塑性樹脂用添加剤の溶融 混練物(Y-1)の添加量は熱可塑性樹脂(POM-C) 100重量部に対して、トリアジン誘導体が0.3 重量部になる量とした。これをシリンダー温度200℃ に設定した2軸押し出し機によって溶融混錬し、ペレッ ト化した。その後、80℃で5時間乾燥し、表9~14 に示した方法に従って成形及び成形品表面外観性、成形 加工性、ペレット中のトリアジン誘導体粒子の分散性に ついて評価を行った。結果を表15に示した。

【0109】実施例2~6、比較例1

実施例1の熱可塑性樹脂と熱可塑性樹脂用添加剤との溶 融混練物(Y-1)を表7に示した熱可塑性樹脂と熱可 た以外は実施例1と同様の操作を行った。結果を表15 に示した。

【0110】実施例7~12

実施例1の熱可塑性樹脂と熱可塑性樹脂用添加剤との溶 融混練物(Y-1)を表8に示した熱可塑性樹脂と熱可 塑性樹脂用添加剤との溶融混練物 (Y-8~13) にか えた以外は実施例1と同様の操作を行った。結果を表1 6に示した。

【0111】実施例13

性樹脂(POM-C)に添加した。熱可塑性樹脂用添加 剤(X-5)の添加量は、熱可塑性樹脂(POM-C) 100重量部に対して、トリアジン誘導体が0.3重量 部になる量とした。これをシリンダー温度200℃に設 定した2軸押し出し機によって溶融混錬し、ペレット化 した。この時の溶融混練時間(押出し機内滞留時間) は、120秒になるように吐出量で調整した。その後、 80℃で5時間乾燥し、表9~14に示した方法に従っ て成形及び成形品表面外観性、成形加工性、ペレット中 のトリアジン誘導体粒子の分散性について評価を行っ た。結果を表17に示した。

【0112】実施例14、15、比較例2

実施例13の熱可塑性樹脂用添加剤(X-5)を表6に 示した熱可塑性樹脂用添加剤(X-7、9)及び(X-11)にかえた以外は実施例13と同様の操作を行っ た。結果を表17に示した。

【0113】実施例16

表7に示した熱可塑性樹脂と熱可塑性樹脂用添加剤との 溶融混合物(Y-2)を熱可塑性樹脂(POM-C)に 添加した。熱可塑性樹脂と熱可塑性樹脂用添加剤との溶 融混合物(Y-2)の添加量は熱可塑性樹脂(POM-C) 100重量部に対して、トリアジン誘導体含有量が 0.005重量部になる量とした。これをシリンダー温 度200℃に設定した2軸押し出し機によって溶融混練 し、ペレット化した。その後、80℃で5時間乾燥し、 表9~14に示した方法に従って成形及び成形品表面外 観性、成形加工性、ペレット中のトリアジン誘導体粒子 の分散性について評価を行った。結果を表18に示し、 た。

【0114】実施例17

トリアジン誘導体含有量が0.05重量部になるように 熱可塑性樹脂と熱可塑性樹脂用添加剤との溶融混合物 (Y-2)を熱可塑性樹脂(POM-C)に添加した以 外は実施例16と同様の操作を行った。結果を表18に 示した。

【0115】実施例18

トリアジン誘導体含有量が0.1重量部になるように熱 可塑性樹脂と熱可塑性樹脂用添加剤との溶融混合物(Y -2)を熱可塑性樹脂(POM-C)に添加した以外は 塑性樹脂用添加剤との溶融混練物(Y-2~7)にかえ 40 実施例16と同様の操作を行った。結果を表18に示し た.

【0116】実施例19

トリアジン誘導体含有量が10重量部になるように熱可 塑性樹脂と熱可塑性樹脂用添加剤との溶融混合物(Y-2)を熱可塑性樹脂(POM-C)に添加した以外は実 施例16と同様の操作を行った。結果を表18に示し tc.

【0117】実施例20

トリアジン誘導体含有量が20重量部になるように熱可 表 6 に示した熱可塑性樹脂用添加剤(X-5)を熱可塑 50 塑性樹脂と熱可塑性樹脂用添加剤との溶融混合物(Y-

特開平10-67942

2) を熱可塑性樹脂 (POM-C) に添加した以外は実 施例16と同様の操作を行った。結果を表18に示し た。

【0118】実施例21

トリアジン誘導体含有量が30重量部になるように熱可 塑性樹脂と熱可塑性樹脂用添加剤との溶融混合物(Y-2) を熱可塑性樹脂(POM-C)に添加した以外は実 施例16と同様の操作を行った。結果を表18に示し た。

【0119】比較例3

熱可塑性樹脂と熱可塑性樹脂用添加剤との溶融混合物 (Y-2)を添加していない熱可塑性樹脂(POM-C) を用いた以外は実施例16と同様の操作を行った。 結果を表18に示した。

[0120]比較例4

トリアジン誘導体含有量が40重量部になるように執可 塑性樹脂と熱可塑性樹脂用添加剤との溶融混合物(Y-2) を熱可塑性樹脂 (POM-C) に添加した以外は実 施例16と同様の操作を行った。結果を表16に示し た。尚、実施例16~18及び比較例3については下記 20 条件にて耐熱性の評価を行った。結果を表18に示し た。

①耐熱性評価条件

熱可塑性樹脂成形品を140°Cのギヤーオーブン内に2 0日間置き、その後、引っ張り強度を測定し、強度保持 率を求めた。

【0121】実施例22

熱可塑性樹脂を表1に示したポリエチレン樹脂を用い た。このポリエチレン樹脂100重量部に対してトリア ジン誘導体が20重量%になるように熱可塑性樹脂用添 30 加剤(X-2)を添加した。これをシリンダー温度21 ○℃に設定した2軸押し出し機によって120秒溶融混 練し、ペレット化した。その後80℃で5時間乾燥し、 表9~11及び13に示した方法に従って成形及び成形 品表面外観性について評価を行った。結果を表19に示 した。

【0122】実施例23

熱可塑性樹脂を表1に示したABS樹脂を用い、このA BS樹脂100重量部に対してトリアジン誘導体が20 添加した。これをシリンダー温度220℃に設定した2 軸押し出し機によって120秒溶融混練し、ペレット化 した。その後80℃で5時間乾燥し、表9~11及び1 3に示した方法に従って成形及び成形品表面外観性につ いて評価を行った。結果を表19に示した。

【0123】実施例24

熱可塑性樹脂を表しに示したPPE/HIPSを用い、 このPPE/HIPS100重量部に対してトリアジン 誘導体が20重量%になるように熱可塑性樹脂用添加剤 (X-2) を添加した。これをシリンダー温度300℃ 50 に設定した2軸押し出し機によって120秒溶融混練 し、ペレット化した。その後80℃で5時間乾燥し、表 9~11及び13に示した方法に従って成形及び成形品 表面外観性について評価を行った。結果を表19に示し

【0124】実施例25

熱可塑性樹脂を表1に示したPA-66を用い、このP A-66 I00重量部に対してトリアジン誘導体が2 ○重量%になるように熱可塑性樹脂用添加剤(X-2) 10 を添加した。これをシリンダー温度280℃に設定した 2軸押し出し機によって120秒溶融混練し、ペレット 化した。その後80℃で5時間乾燥し、表9~11及び 13に示した方法に従って成形及び成形品表面外観性に ついて評価を行った。結果を表19に示した。

【0125】実施例26

熱可塑性樹脂を表1に示したPESを用い、このPES 100重量部に対してトリアジン誘導体が20重量%に なるように熱可塑性樹脂用添加剤(X-2)を添加し た。これをシリンダー温度280℃に設定した2軸押し 出し機によって120秒溶融混練し、ペレット化した。 その後80℃で5時間乾燥し、表9~11及び13に示 した方法に従って成形及び成形品表面外観性について評 価を行った。結果を表19に示した。

【0126】実施例27

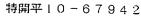
熱可塑性樹脂を表1に示したPCを用い、このPC10 〇重量部に対してトリアジン誘導体が20重量%になる ように熱可塑性樹脂用添加剤(X-2)を添加した。と れをシリンダー温度300°Cに設定した2軸押し出し機 によって120秒溶融混練し、ペレット化した。その後 80℃で5時間乾燥し、表9~11及び13に示した方 法に従って成形及び成形品表面外観性について評価を行 った。結果を表19に示した。

【0127】実施例28

熱可塑性樹脂と熱可塑性樹脂用添加剤との溶融混練物 (Y-2)を熱可塑性樹脂(POM-C)に添加した。 溶融混練物(Y-2)の添加量は熱可塑性樹脂100重 量部に対してトリアジン誘導体含有量が0.3重量部と した。更に、酸化防止剤(a-1)0.3重量部 ポリ アミド(b-1)0.05重量部、離型剤(e-1) 重量%になるように熱可塑性樹脂用添加剤(X-2)を 40 0.2重量部を添加した。これをシリンダー温度200 ℃に設定した2軸押し出し機によって溶融混錬し、ペレ ット化した。その後、80℃で5時間乾燥し、表9~1 4 に示した方法に従って成形及び成形品表面外観性、成 形加工性、ペレット中のトリアジン誘導体粒子の分散性 について評価を行った。結果を表20に示した。

【0128】 実施例29

熱可塑性樹脂と熱可塑性樹脂用添加剤との溶融混練物 (Y-2)を熱可塑性樹脂 (POM-C) に添加した。 溶融混練物(Y-2)の添加量は熱可塑性樹脂100重 量部に対してトリアジン誘導体含有量が0.3重量部と





35

した。更に、ボリアミド(b-1)0.05重量部、離型剤(e-3)0.05重量部、耐候剤(d-1)0.5重量部、(d-2)0.25重量部を添加した。これをシリンダー温度200℃に設定した2軸押し出し機によって溶融混錬し、ベレット化した。その後、80℃で5時間乾燥し、表9~14に示した方法に従って成形及び成形品表面外観性、成形加工性、ベレット中のトリアジン誘導体粒子の分散性について評価を行った。結果を表20に示した。

【0129】実施例30

熱可塑性樹脂と熱可塑性樹脂用添加剤との溶融混練物(Y-2)を熱可塑性樹脂(POM-C)に添加した。溶融混練物(Y-2)の添加量は熱可塑性樹脂100重量部に対してトリアジン誘導体含有量が0.3重量部とした。更に、ポリアミド(b-1)0.05重量部、離型剤(e-3)0.05重量部、耐候剤(d-1)0.5重量部、(d-2)0.25重量部、(d-3)0.25重量部、離型剤(e-2)1.0重量部を添加した。これをシリンダー温度200℃に設定した2軸押し出し機によって溶融混錬し、ペレット化した。その後、80℃で5時間乾燥し、表9~14に示した方法に従って成形及び成形品表面外観性、成形加工性、ペレット中*

*のトリアジン誘導体粒子の分散性について評価を行った。結果を表20に示した。

【0130】実施例31

塩基性物質(c-1)0.03重量部を追加、添加した以外は実施例28と同様の操作を行った。結果を表20に示した。

【0131】実施例32

塩基性物質(c-1)0.03重量部を追加.添加した 以外は実施例29と同様の操作を行った。結果を表20 10 に示した。

【0132】実施例33

塩基性物質(c-1)0.03重量部を追加、添加した以外は実施例30と同様の操作を行った。結果を表20に示した。

【0133】表15~表20から明らかなように、1分子中に少なくとも1つ以上のホルムアルデヒドと反応し得る含窒素官能基を有するトリアジン誘導体とホルムアルデヒド発生体との混合物である熱可塑性樹脂用添加剤を用いることで、熱可塑性樹脂組成物の成形加工性と成20 型品の表面外観性を改良することが出来た。

[0134]

【表15】

1

					32	1 5					
	ペース	溶融	トリア	ジン誘導体	樹脂用	- N H 2 /ホルム	混合	成形品表面性		モールド	トリアジン
	樹脂	退練物	種類	添加量 (部)	添加劑	モル比	条件	プリード	アバタ	デポジッ ト 性	誘導体分散性
実施例1	POM-C	Y-1	B – 1	0. 3	X-1	10:1	D — 1	1	0	1	0
実施例2	POM-C	Y-2	B-1	0. 3	X-2	5 : 1	D-1	0	0	G	0
実施例3	POM-C	Y-3	B - 1	0. 3	x – 3	2.5:1	D-1	0	0	0	0
実施例4	POM-C	Y-4	B — 1	0. 3	X – 2	5 : 1	D-1	0	0	0	0
実施例5	POM-C	Y-5	B — 1	0. 3	X – 2	5 : 1	D-1	a	0	0	0
実施例 6	POM-C	Y-7	B - 2	0. 3	×-4	5 : 1	D-1	1	1	1	1
比較例1	POM-C	Y-6	B — 1	0. 3	X – 2	5 : 1	D-1	0	4	a	3

{0135}

【表16】

(20)

特開平10-67942

37

表 16

	ベース	溶崩	トリアミ	ジン誘導体	樹脂用	-NH2 /ホルム	混 合	成形品表面性		モールド デポジッ	トリアジン 誘 導体
	掛韻	混練物	種類	添加量 (部)	添加剂	モル比	条件	ブリード	アバタ	ト性	分散性
実施例 7	POM-C	Y-8	8-1	0. 3	x-6	29:1	D-2	2	1	2	1
実施例 8	POM-C	Y — 9	8 – 1	0.3	x-8	10:1	D-2	1	0	1	0
実施例 9	POM-C	Y - 10	8 – 1	0.3	X-10	4.8:1	D-2	0	0	0	o
実施例10	POM-C	Y-11	8-3	0.3	X-12	4.8:1	D-2	0	0	0	0
実施例11	POM-C	Y-12	B — 4	0. 3	×-13	4.8:1	D-2	0	0	0	0
実施例12	POM-C	Y-13	8-5	0. 3	X-14	4.8:1	D-2	0	0	0	o

[0136]

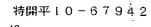
* *【表17】 表 17

	ペース	溶融	トリア	ジン誘導体	樹脂用	ーN H2 /ホルム	混合	成形品	表面性	モールド	トリアジン 誘 導 体
	掛脂	退練物	種類	添加量(部)	添加剂	モル比	条件	ブリード	アパタ	ト性	分散性
実施例13	РОМ-С	-	B — 1	0. 3	X-5	1:28	D-2	1	2	1	2
実施例14	POM-C	-	B — 1	0. 3	X-7	1:10	D-2	a	1	0	1
実施例 1 5	POM-C	-	B – 1	0. 3	x - 9	1:5	D - 2	0	0	0	0
比較例 2	POM-C	-	8 – 1	0. 3	X-11	1:5	D-3	0	4	0	3

[0137]

【表18]





					#KX	1 8						
	۲ ۲ ۲	避		トリアジン路導体	最高田田	-NH2	調	成形品教面性	员面性	₩1 7 :	トリアジン	耐熱性
	華	追棄物	種類	添加量 (節)	器加剂	イボルモドル	* 4	ブリード	218	では、住	战分 徐敬 存在	はなる
米施利16	POM-C	Y-2	B-1	0.005	X-2	5:1	D-1	0	0	0	0	7.2
実施例17	POM-C	Y-2	B-1	0.05	X-2	5:1	1-0	0	0	0	0	8 4
実施例18	POM-C	Y-2	B - 1	0.1	X-2	5:1:	1-0	0	0	0	0	9.5
実施例19	P OM-C	Y-2	8-1	1.0	x-2	5:1	D-1	0	0	1	0	
実施例20	POM-C	Y-2	B-1	2.0	X-2	5:1	D-1	-	0	2	0	
実施例21	POM-C	Y-2	B-1	3.0	X-2	5:1	0-1	2	-	က	-	
比較例 3	POM-C	ı	1	1	. 1	ı	ı	0	0	0	0	5.0
比較的 4	POM-C	Y-2	B 1	4 0	X-2	5:1	D-1	4	4	4	е.	

*【表 I 9】 19

	ベース	溶融	トリア	ジン誘導体	掛胎用	- N H2	選 合	成形品	長面性	モールド
	樹 脂·	混練物	推贯	添加量(部)	添加剂	/ホルム モ ル 比	条件	プリード	アパタ	デポジッ ト 性
実施例22	НD	-	8-1	2 0	×-2	5 : 1	D-1	1	3	1
実施例23	ABS	-	B — 1	2 0	X-2	5:1	D-1	1	0	1
実施例24	PPE / HIPS	-	B — 1	2 0	X-2	5:1	D-1	1	0	1
実施例25	PA-66	-	B — 1	2 0	X – 2	5:1	D-1	·1	0	1
実施例26	PES	-	B — 1	2 0	X-2	5 : 1	D-1	1	0	1
実施例27	PC	_	B — 1	2 0	X-2	5 : 1	D-1	1	0	1

[0139]

【表20】

4]

表 20

	ベース	溶融	トリア	ジン誘導体	樹脂用	ーNH2 /ホルム	混合	成形品	疫面性	モールド デポジッ	トリアジン 誘 導 体
	掛脂	混練物	種類	添加量(部)	添加剂	モル比	条件	プリード	アパタ	ト性	分散性
実施例28	POM-C	Y-2	B — 1	0.3	X-2	5 : 1	D - 1	0	0	0	0
実施例29	POM-C	Y-2	81	0. 3	X-2	5:1	D — 1	0	0	0	0
実施例30	РОМ-С	Y-2	8-1	0. 3	X-2	5:1	D-1	0	0	0	0
実施例31	POM-C	Y-2	B-1	0.3	X-2	5:1	D - 1	0	0	0	0
実施例32	POM-C	Y-2	B-1	0.3	X-2	5 : 1	D-1	.O·	0	0	0
実施例33	POM-C	Y-2	B-1	0. 3	X – 2	5 : 1	D-1	0	0	0	0

[0140]

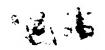
【発明の効果】本発明の熱可塑性樹脂用添加剤は、1分子中に少なくとも1つ以上のホルムアルデヒドと反応し得る含窒素官能基を有するトリアジン誘導体の少なくとも1種と、パラホルムアルデヒド、ホルマリン水溶液か*

* ら選ばれたホルムアルデヒド発生体との混合物である。 との熱可塑性樹脂用添加剤を熱可塑性樹脂に溶融混練することで、成形加工性と成型品の表面外観性を優れた熱 可塑性樹脂組成物を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 永原 肇

岡山県倉敷市潮通3丁目13番 I 旭化成工 業株式会社内



This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:
☐ BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☐ FADED TEXT OR DRAWING
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
OTHER: holo-punched over tests

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)